



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT

UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA - UAEQ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PPGEQ



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO AMBIENTAL E REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO BF-5G UTILIZANDO ARGILA ESMECTITA COMO ADSORVENTE

Mestranda: Anna Karoline Freires de Sousa

Matrícula: 01160253124-7

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Colaboradora: Dra. Antonielly dos Santos Barbosa

Campina Grande - PB
Setembro de 2018

ANNA KAROLINE FREIRES DE SOUSA

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO BF-5G
UTILIZANDO ARGILA ESMECTITA COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química sob a orientação do Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito.

Campina Grande - PB
Setembro de 2018

S725a

Sousa, Anna Karoline Freires de.

Avaliação ambiental da remoção do corante reativo BF-5g utilizando argila esmectita como adsorvente / Anna Karoline Freires de Sousa. – Campina Grande, 2018.

68 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito, Profa. Dra. Antonielly Barbosa dos Santos".

Referências.

1. Engenharia Química – Argila. 2. Argila BSN-01. 3. Corante Reativo Azul BF-5G. 4. Adsorção. 5. Sistema de Banho Finito. I. Brito, André Luiz Fiquene de. II. Santos, Antonielly Barbosa dos. III. Título.

CDU 666.322(043)

ANNA KAROLINE FREIRES DE SOUSA

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO BF-5G
UTILIZANDO ARGILAS ESMECTITAS COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito.

Aprovado em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito (UAEQ/CCT/UFCG)
(Orientador)

Pesquisadora Dra. Antonielly dos Santos Barbosa (UAEQ/CCT/UFCG)
(Colaboradora)

Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos (UAEQ/CCT/UFCG)
(Examinador Interno)

Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima (DESA/CCT/UEPB)
(Examinadora Externa)

Campina Grande - PB
Setembro de 2018

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO

SOUSA, A. K. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL BF-5G UTILIZANDO ARGILA CHOCOBOFE NATURAL In: 12º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, 2018, Gramado. Anais do 12º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção. , 2018.

SOUSA, A. K. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS OLEOSAS UTILIZANDO ARGILA CHOCOBOFE ORGANOFÍLICA E ZEÓLITA NAY In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2018, Campina Grande. Anais do III Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências. Realize, 2018. v.1.

SOUSA, A. K. F.; SILVA, J. V. N.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. REMOÇÃO DE CÁDMIO E ZINCO PROVENIENTE DE EFLUENTES SINTÉTICOS: INFLUÊNCIA DO ADSORVENTE In: 12º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, 2018, Gramado. Anais do 12º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção. , 2018.

SOUSA, A. K. F.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F. USO DA ARGILA POLICATIÔNICA VERDE DURA NA REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO (AMARELO BF-3R) EM SISTEMA DE BANHO FINITO In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2018, Campina Grande. Anais do III Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências. , 2018. v.1.

BARBOSA, A. S.; SOUSA, A. K. F.; MONTEIRO, G. S.; MOTA, J. D. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO REATIVO BF-4B UTILIZANDO ARGILA BRANCA E ARGILA CHOCOLATE B In: 61º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2017, Gramado. Anais do 61º Congresso Brasileiro de Cerâmica. , 2017.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao Mestre amado. Deus, tão misericordioso e cheio de amor por mim, permitiu-me concluir mais esta etapa da minha vida. Levantando-me e amparando-me em todos os momentos de dificuldade. Toda honra e toda glória a Ele que me permitiu conquistar este título.

À minha mãe, mentora e incentivadora de todos os passos que dei até o dia de hoje. Me carregou muitas vezes nos braços, me estendeu sempre a mão e me fortaleceu, fazendo-me acreditar o quanto eu sou capaz de alcançar os meus objetivos.

Aos meus filhos amados, Athos e Bernardo. Que me fazem perseverar durante todos os dias da minha vida. Me motivando com cada sorriso ao acordar e a cada eu te amo proferidos com tamanha inocência. Por vocês e para vocês todo o meu esforço e dedicação para a conclusão desta etapa.

Ao meu orientador André Fiquene, pela confiança que depositou em mim quando aceitou me orientar. Pela paciência, incentivo e conhecimentos passados ao longo da formação da dissertação.

À minha co-orientadora Antonielly Barbosa, que foi peça fundamental tanto em minha formação como engenheira, quanto na elaboração desta dissertação. Sempre presente e disponível em me ajudar com seus ensinamentos valiosos.

À professora Lígia Maria pela honra de tê-la como examinadora externa neste trabalho. Ajudando com idéias e repassando seus conhecimentos com tanta gentileza.

Ao professor Luís Gonzaga pelas contribuições, aceitando participar deste trabalho como examinador interno.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado

Meu agradecimento a todos que colaboraram de alguma forma para realização de mais uma etapa em minha vida.

RESUMO

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Essa contaminação acontece em grande parte pelas indústrias têxteis, que são responsáveis por liberar efluentes com elevada coloração, devido à presença de corantes. Diversos problemas envolvem as estações de tratamento de efluentes têxteis, especialmente o baixo nível de eficiência de remoção da cor. Estudos têm sido realizados com o objetivo de buscar materiais que além de apresentarem elevado potencial de remoção de corantes, também sejam de baixo custo. Neste contexto, foram realizados estudos preliminares com o objetivo de selecionar o melhor adsorbato e o melhor adsorvente para ser utilizado, sendo estes o corante reativo azul BF-5G e a argila bentonita sódica natural (BSN-01) respectivamente. Esta pesquisa teve como objetivo realizar a avaliação ambiental e realizar a remoção de corante reativo azul BF-5G de um efluente sintético, utilizando um sistema de banho finito. O trabalho experimental foi realizado a partir do planejamento experimental fatorial com dois fatores (massa e tempo) e com adição de três repetições no ponto central. Os ensaios foram realizados nas condições de concentração inicial do corante reativo azul BF-5G 50 mg.L^{-1} e temperatura igual a 25°C , que possibilitou avaliar a percentagem total de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção de corante no equilíbrio (q_{eq}). O conteúdo orgânico na amostra de efluente sintético foi realizada a partir do método de análise de DQO que seguiu os preceitos da APHA (1998). As técnicas DRX, FRX-ED e adsorção física de N_2 demonstraram que a argila BSN-01 é formada basicamente por esmectita, caulinita e quartzo. As análises de adsorção física de N_2 indicaram que a argila BSN-01 apresenta potencial na adsorção de corantes reativos. Quanto à eficiência no processo de remoção do corante reativo azul BF-5G, o adsorvente utilizado (argila BSN-01) apresentou valores de percentagem de remoção do corante reativo azul de 95,60% e capacidade de remoção de corante reativo azul 1,20 mg de corante por grama de adsorvente. Para os resultados da análise ambiental da demanda química de oxigênio (DQO) e comparando o efluente concentrado (50 ppm) com o tratamento usando argila BSN-01, foi possível obter uma redução na DQO de até 57,1% comprovando que o tratamento utilizando argila BSN-01 para remoção de corante BF-5G também é eficiente na diminuição da Demanda Química de Oxigênio e consequentemente reduzindo o impacto negativo ao meio ambiente. Desta forma, constatou-se que a argila BSN-01 natural foi eficiente no processo de remoção de corante reativo do efluente, assim como na diminuição da Demanda Química de Oxigênio, sendo considerada uma alternativa economicamente viável devido ao seu baixo custo e sua abundância no território nacional.

Palavras-chave: Argila BSN-01; corante reativo azul BF-5G; adsorção; sistema de banho finito.

ABSTRACT

Contamination of natural fish has been one of the major problems of society, due to the lack of population growth and the increase in industrial activity. This arrangement occurs in large part of the textile species, which are responsible for releasing effluents with high staining, due to the presence of dyes in them. Several issues involve effluent treatment plants, especially the low level of removal efficiency. The data plan has been made with the objective of seeking new materials for electric power generation. BF-5G and the natural sodium bentonite clay (BSN-01), respectively, were used in the preparation of the adsorbent and the best adsorbent in the beware of that work. This research aimed to characterize the natural BSN-01 by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence by dispersive energy (FRX-ED) and physical adsorption of nitrogen. After the characterization of the clay under study the adsorbent was evaluated in the process of removal of reactive blue dye BF-5G of a synthetic effluent, using a finite bath system. The tanks were separated at concentrations of 25°C, which allowed the total energy removal (% Rem) and dye removal ability without equilibrium (qeq) by means of experimental planning, with two independent variables (mass and time) with two levels and three repetitions in the center. An evaluation for the demonstration of a synthetic synthesis sample was carried out using the Oxygen Chemical Demand (COD) method that followed the precepts of APHA (1998). A combination of the DRX, FRX-ED and physical adsorption of N₂ demonstrated that BSN-01 is basically formed by smectite, kaolinite and quartz. Regarding the efficiency no process of removal of the reactive blue dye BF-5G, the adsorbent used clay BSN-01) and the quality of wood core adsorbent. The results of the COD analyzes, comparing the effluent (50mg.L⁻¹) with the BSN-01, made it possible to obtain a COD reduction of up to 57.1%, proving that the use of BSN -01 for dye removal BF-5G is also effective in chemical oxygen demand. In this way, the natural BSN-01 was efficient in the process of removing the reactive effluent, as well as in the COD, having been an economically viable alternative to its low cost and its extensions in the national territory.

Keywords: Clay BSN-01; reactive dye Blue BF-5G; adsorption; finite bath system.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esboço esquemático do agrupamento de folhas nos argilominerais: a) Folha octaédrica; b) Folha tetraédrica.	17
Figura 2 - Esboço esquemático para os grupos dos silicatos de estrutura lamelar. a) Camadas 1:1; b) Camadas 2:1.....	17
Figura 3 -Esboço esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.	19
Figura 4 - Representação do espaço interlamelar e da distância basal das argilas esmectíticas.	20
Figura 5 - Esquema ilustrativo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã.	22
Figura 6 - Esquema ilustrativo da interação de hidrogênio entre o corante e a fibra de lã.	23
Figura 7 - Esquema ilustrativo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila, presentes na celulose da fibra de algodão.	23
Figura 8 - Fluxograma das etapas divididas para o desenvolvimento dessa pesquisa.	34
Figura 9 - Estrutura química do corante reativo azul BF-5G.	35
Figura 10 - Fluxograma dos ensaios de banho finito.	39
Figura 11 - Amostras em tratamento no bloco digestor	41
Figura 12- Escala de cores durante a titulação.	42
Figura 13- Soluções de corante: (a) antes dos ensaios de banho finito; (b) após os ensaios de banho finito.....	47
Figura 14 - Difratoograma de Raio X da amostra argila BSN-01 natural.	48
Figura 15 - Isotherma de N ₂ adsorção da argila BSN-01 natural.	50
Figura 16 - Amostras da solução de corante Azul BF-5G após o ensaio de banho finito variando o pH	52
Figura 17 - Amostras das soluções de corante antes do banho finito.....	54
Figura 18 - Amostras das soluções de corante após o banho finito.....	54
Figura 19 - Gráfico de Contorno - % de Remoção.....	58
Figura 20 - Gráfico de Contorno - qeq	60
Figura 21- Gráfico de Contorno -DQO	61

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1 - Características dos corantes.....	35
Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial com ponto central.	37
Tabela 3 - Análise de variância (ANOVA).	43
Tabela 4 - Resultados obtidos para a remoção de corante Vermelho BF-4B pelas argilas BSN-01 e BSN-02.	46
Tabela 5 - Resultados obtidos para a remoção de corante Amarelo BF-3R pelas argilas BSN-01 e BSN-02.	46
Tabela 6 - Resultados obtidos para a remoção de corante Azul BF-5G pelas argilas BSN-01 e BSN-02.	47
Tabela 7 - Composição química da argila BSN-01 natural.	49
Tabela 8 - Propriedades texturais da argila BSN-01.	50
Tabela 9 - Resultados obtidos para remoção do corante BF-5G variando o pH.....	51
Tabela 10 - Resultados obtidos para a remoção de corante pela argila BSN-01.....	53
Tabela 11 - Resultados coletados da titulação da técnica de DQO.....	55
Tabela 12 - Resultados para o valor de DQO.....	56
Tabela 13 - Resultado DQO para solução de 50 ppm.....	56
Tabela 14 - ANOVA do percentual de remoção (%Rem) para o corante reativo Azul BF-5G	57
Tabela 15 - ANOVA da capacidade de remoção (qe) para o corante reativo Azul BF-5G ..	59
Tabela 16 - ANOVA da Demanda Química de Oxigênio para o corante reativo Azul BF-5G.....	60
Quadro 1 - Classificação dos argilomineais.....	18

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

APHA	American Public Health Association
ANOVA	Análise de Variância
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BSN-01	Betonita Sódica 01
°C	Grau Celsius
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
C	Concentração Final
C_o	Concentração Inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
d_{001}	Distância basal entre os planos
DRX	Difração de Raio X
EDX	Espectrofotometria de Raio X por Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
g	Gramas
h	Hora
L	Litro
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LABGER	Laboratório de Gestão de Resíduos
min	Minutos
mL	Militro
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
mg.L^{-1}	Miligramas por litro
q_{eq}	Capacidade de remoção de corante no equilíbrio
RPM	Rotação por minuto
S	Segundos
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
μm	Micrômetro
%	Porcentagem
%Rem	Percentual de Remoção de Corante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	JUSTIFICATIVA	13
1.2	OBJETIVO GERAL	14
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	ARGILAS	15
2.1.1	<i>Características Estruturais das Argilas</i>	16
2.1.2	<i>Argilas Esmectíticas</i>	18
2.2	CORANTES	20
2.2.1	<i>Fixação dos Corantes</i>	21
2.2.2	<i>Classificação dos Corantes Têxteis</i>	23
2.3	TRATAMENTO DOS EFLUENTES TÊXTEIS	27
2.4	ADSORÇÃO	29
2.5	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	30
3	METODOLOGIA	34
3.1	MATERIAIS	34
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	35
3.2.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	35
3.2.2	<i>Fluorescência de Raio-X Por Energia Dispersa (FRX-ED)</i>	36
3.2.3	<i>Adsorção Física de Nitrogênio</i>	36
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	37
3.4	ANÁLISES E TESTES DE ADSORÇÃO	38
3.4.1	<i>Testes Preliminares para Escolha dos Materiais</i>	38
3.4.2	<i>Testes de Remoção de Corante</i>	38
3.5	EFICIÊNCIA, CAPACIDADE DE REMOÇÃO E AVALIAÇÃO AMBIENTAL	39
3.5.1	<i>Porcentagem de Remoção e Capacidade de Remoção</i>	39
3.5.2	<i>Avaliação Ambiental (DQO)</i>	40
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	43
3.6.1	<i>Coefficiente de Determinação (R^2)</i>	44
3.6.2	<i>Coefficiente de Correlação entre as Variáveis (R)</i>	44
3.6.3	<i>Porcentagem Máxima de Variação Explicável</i>	44

3.6.4	<i>Planejamento Fatorial Com Adição de Ponto Central</i>	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	TESTES PRELIMINARES PARA ESCOLHA DOS MATERIAIS	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	48
4.2.1	<i>Difração de Raio X - DRX</i>	48
4.2.2	<i>Fluorescência de Raio X por Energia Dispersa (FRX-ED)</i>	49
4.2.3	<i>Adsorção Física de Nitrogênio</i>	50
4.3	AVALIAÇÃO DO pH NA REMOÇÃO	51
4.4	TESTES DE REMOÇÃO DE CORANTE.....	53
4.5	AVALIAÇÃO AMBIENTAL (DQO).....	55
4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	57
5	CONCLUSÕES	62

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Com estes ingredientes, os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas por meio de alterações na qualidade do solo, ar e água. Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna (KUNZ *et al.*, 2002).

O despejo de efluentes industriais representa uma das grandes preocupações para a preservação do meio ambiente e da vida humana (CHAVES, 2011). Um dos setores da indústria que libera grandes quantidades desses efluentes é o da indústria têxtil. A principal fonte dos efluentes gerados da indústria têxtil resulta dos processos de lavagem, acabamento e tingimento. A coloração forte é uma característica desses efluentes que são ricos em corantes de origens e naturezas diferenciadas. Sua presença causam dificuldades na penetração dos raios solares nos córregos, lagoas e rios, impedindo assim a fotossíntese de algumas espécies, comprometendo a fauna e flora aquática (GOIS *et al.*, 2016).

Atualmente na economia brasileira, de acordo com a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção (ABIT), existe uma participação forte da indústria têxtil, pois o Brasil ocupa a quinta posição no *ranking* de produção mundial desses insumos (ABIT, 2017).

Os corantes reativos, por definição, são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Há numerosos tipos de corantes reativos, mas os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfona como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente a partir da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (GUARATINI; ZANONI, 2000).

1.1 JUSTIFICATIVA

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina, que quando umedecido com água apresenta plasticidade (SOUZA SANTOS, 1992; NEUMANN *et al.*, 2000).

Diversas providências têm sido tomadas no intuito de minimizar a produção de resíduos e/ou de torná-los menos tóxicos. A adsorção é um processo de separação no qual

certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido), denominados adsorbatos, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente, este processo está sendo usado com grande empregabilidade para eliminar contaminantes das águas residuais. Esses materiais adsorventes são sólidos porosos, geralmente naturais, que possuem afinidade específica para determinado composto. Entre os materiais adsorventes se encontram uma variedade de argilas, madeiras, carvão ativado, géis, alumina e silicatos (BEZERRA *et al.*, 2011).

A pesquisa de novos materiais adsorventes que apresentam um baixo custo tem atraído à atenção de pesquisadores (SANTOS *et al.*, 2002), a fim de se obter a maior remoção de corantes constituintes dos efluentes têxteis. Uma forma eficiente de removê-los é por meio do processo de adsorção (VIMONSES *et al.*, 2009), que consiste na transferência de um ou mais constituintes da fase líquida ou gasosa para a superfície da fase sólida.

Diante do exposto este trabalho visa utilizar a argila BSN-01, que é um adsorvente de baixo custo, para remover o corante reativo azul BF-5G de efluentes sintéticos utilizando um sistema de banho finito, além de avaliar parâmetros relacionados aos resultados de caráter ambiental em termos de matéria orgânica presente no efluente sintético antes e após o processo de adsorção.

1.2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo realizar o estudo do poder adsorptivo da argila esmectita BSN-01 na remoção do corante reativo azul BF-5G, utilizando a técnica de adsorção em banho finito.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a argila BSN-01 por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X por energia dispersa (FRX-ED) e adsorção física de nitrogênio.
- Desenvolver um planejamento experimental para os ensaios de banho finito.
- Quantificar a concentração final do efluente e percentagem de remoção do corante azul BF-5G.
- Avaliar a influência do potencial hidrogeniônico (pH) durante a técnica de banho finito.
- Realizar análises de demanda química de oxigênio (DQO) nos efluentes antes e após os ensaios de banho finito.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ARGILAS

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecida com água, certa plasticidade. Quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (SOUSA SANTOS, 1992).

Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, sendo os mesmos silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas (NEUMANN *et al.*, 2000). Além dos argilominerais as argilas, geralmente, contêm outros materiais e minerais, tais como: matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não cristalinos ou amorfos (SOUZA SANTOS, 1989).

A argila é conhecida e utilizada por seres humanos desde a antiguidade. A argila também se tornou indispensável à vida moderna. É matéria-prima de vários tipos de cerâmicas, tais como porcelana, tijolos, telhas e louça sanitária, bem como um componente essencial de plásticos, tintas, papel, borracha e cosméticos. A argila não é poluente e pode ser usada como um agente de despoluição. Argilas e minerais de argila são materiais abundantes, baratos e ambientalmente amigáveis. Os povos primitivos usavam para cerâmica e olaria, já em 25.000 anos a.C., nos dias atuais são utilizadas nas indústrias de processos, em aplicações agrícolas, engenharia e construção, em remediações ambientais, em geologia (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; BARRY CARTER E GRANT NORTON, 2013; MURRAY, 2007; ZHOU, 2009).

Aplicações de engenharia ambiental de minerais de argila incluem o seu uso como adsorventes, membranas de filtração e catalisadores. As argilas, por ser um material natural e considerado barato, estão sendo muito estudadas nos últimos anos como adsorventes alternativos ao carvão ativo na remoção de corantes em efluentes (HAJJAJI *et al.*, 2006; GURSES *et al.*, 2006; BUKALLAH *et al.*, 2007; EREN *et al.*, 2008; MOUZDAHIR *et al.*, 2007; OZACAR *et al.*, 2006; NEUMANN *et al.*, 2000).

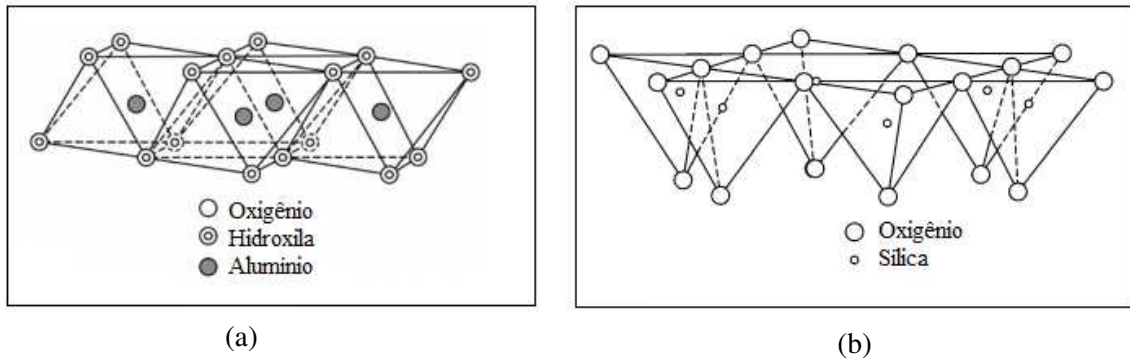
Baseado na definição da teoria ácido-base de Brönsted-Lowry e Lewis, a argila apresenta a acidez observada nos minerais de argila em sua forma natural tornando-a catalisadores eficientes para determinadas transformações orgânicas (BANDGAR *et al.*, 2001).

O estudo das argilas constitui o objetivo da ciência e tecnologia de argilas, que é a aplicação dos conhecimentos de estrutura e propriedades físico-químicas de argilas e argilominerais, destinado aos interessados na utilização destes minerais. Nos últimos cinquenta anos, o interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes, não somente das argilas como também dos solos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também muito estudadas. Diversas argilas exibem alta seletividade e uma alta capacidade de troca para vários metais pesados e, por esta razão, estão sendo estudadas para remoção dos mesmos de efluentes industriais e para recuperação de metais preciosos e/ou semipreciosos (SOUZA SANTOS, 1992; VIRAGHAVAN *et al.*, 1994).

2.1.1 Características Estruturais das Argilas

As propriedades físicas e químicas de um determinado mineral de argila são dependentes da sua estrutura e composição. A estrutura atômica dos minerais de argila consiste em duas unidades básicas, folha octaédrica e folha tetraédrica. A folha octaédrica é composta de forma compacta por átomos de oxigênio e hidroxila em que os átomos de alumínio, ferro e magnésio estão dispostos em coordenação octaédrica, representada na Figura 1(a). Quando o alumínio apresentando uma valência de três positivos é o cation presente na folha octaédrica, apenas dois terços das posições possíveis são preenchidos, de modo a equilibrar as cargas. Quando apenas dois terços das posições são preenchidos, o mineral é denominado dioctaédrico. Quando magnésio com uma carga positiva de dois está presente, todas as três posições são preenchidas para equilibrar a estrutura e o mineral é denominado trioctaédrico. A segunda unidade estrutural é a folha tetraédrica de sílica na qual o átomo de silício é equidistante de quatro oxigênios ou possivelmente hidroxilas arranjadas sob a forma de um tetraedro com o átomo de silício no centro. Esses tetraedros estão dispostos de modo a formar uma rede hexagonal repetida infinitamente em duas direções horizontais para formar o que é chamado de folha tetraédrica de sílica, ilustrado na Figura 1(b) (MURRAY, 2007).

Figura 1 - Esboço esquemático do agrupamento de folhas nos argilominerais: a) Folha octaédrica; b) Folha tetraédrica.



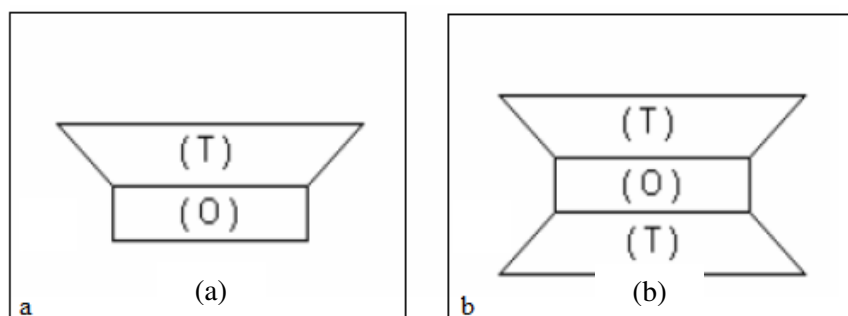
Fonte: Adaptado de MURRAY (2007).

A folha tetraédrica de sílica e a folha octaédrica são unidas por compartilhar os oxigênios ou hidroxilas, para formar o que é denominado camada mineral de argila 1:1 (por exemplo, caulinita) ou camada mineral de argila 2:1 (por exemplo, ilita). A estrutura e a composição das principais argilas industriais são muito diferentes, embora sejam compostas por folhas octaédricas e folhas tetraédricas.

O Comitê Internacional para o Estudo de Argilas (MACKENZIE, 1959) recomenda a seguinte subdivisão para os argilominerais cristalinos, em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas; b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos; b) camadas 2:1 ou trifórmicos.

A nomenclatura 1:1 significa que o argilomineral apresenta uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, como mostrado na Figura 2(a). A utilização da nomenclatura 2:2, quer dizer que o argilomineral é composto por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, Figura 2(b).

Figura 2 - Esboço esquemático para os grupos dos silicatos de estrutura lamelar. a) Camadas 1:1; b) Camadas 2:1.



Fonte: ABREU (1997).

No Quadro 1 estão descritos alguns grupos de argilas, classificados de acordo com a estrutura de suas camadas.

Quadro 1 - Classificação dos argilomineais

GRUPOS	ESPÉCIES	ESTRUTURA
Caulinita	Nacrita, diquita, caulinita, haloisita.2H ₂ O, haloisita.4H ₂ O	1:1
Ilita	Celadomita, fengita, roscoelita, fussita, paragonita, muscovita	2:1
Clorita	Dioctaédrica, ditrioctaédrica, trioctaédrica	2:2:1
Vermiculita	Vermiculita dioctaédrica e trioctaédrica	2:1
Esmectita	Dioctaédrica: beidelita, montmorilonita, nontronita, volconsoíta Trioctaédrica: stevensita, hectorita, saponita, sauconita, pimelita, medmontila	2:1
Sepiolita – Paligo	Trioctaédricas	-

Fonte: SOUZA SANTOS (1989).

No Quadro 1 é possível observar o grupo da esmectita, que apresenta estrutura de camadas 2:1. Argilomineral este que será objetivo de estudo no presente trabalho.

2.1.2 Argilas Esmectíticas

As argilas esmectíticas antigamente conhecidas como montmorilonitas e bentonitas, caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca catiônica e também por apresentarem um intenso inchamento quando estão em suspensão. São materiais importantes para as indústrias, por serem encontrados em abundância na natureza e, portanto, têm um baixo custo (SOUZA SANTOS, 1975).

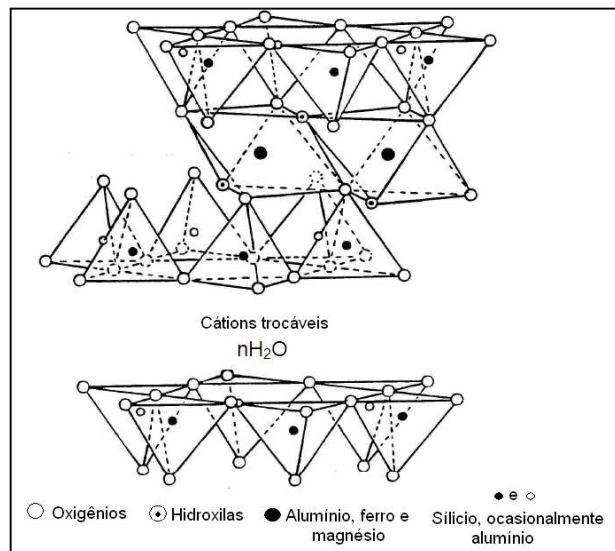
Estas argilas esmectíticas são policatiônicas no seu estado natural. Os argilominerais desse grupo são silicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio, contendo teores significativos de ferro, níquel, cromo e outros cátions na estrutura cristalina em substituição isomórfica. A estrutura cristalina peculiar dos argilominerais gera uma capacidade de troca reversível para os cátions orgânicos, inorgânicos e organo-metálicos. A troca por cátions específicos pode gerar centros ativos nos argilominerais, tornando-os catalisadores para um grande número de

reações químicas de uso industrial. A capacidade de troca iônica das montmorilonitas varia de 80 a 150 meq/100g de montmorilonita (SOUZA SANTOS, 1975).

Os argilominerais esmectíticos são do grupo de camadas 2:1, são constituídos por duas folhas tetraédricas e uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, orientadas nos eixos a e b, empilhadas umas sobre as outras, com maior ou menor ordem dependendo dos tipos de argilominerais esmectíticos. A espessura entre as camadas varia com a natureza do cátion interlamelar (SOUZA SANTOS, 1989).

A Figura 3 representa um esboço esquemático da estrutura da esmectita.

Figura 3 -Esboço esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.



Fonte: GRIM (1962).

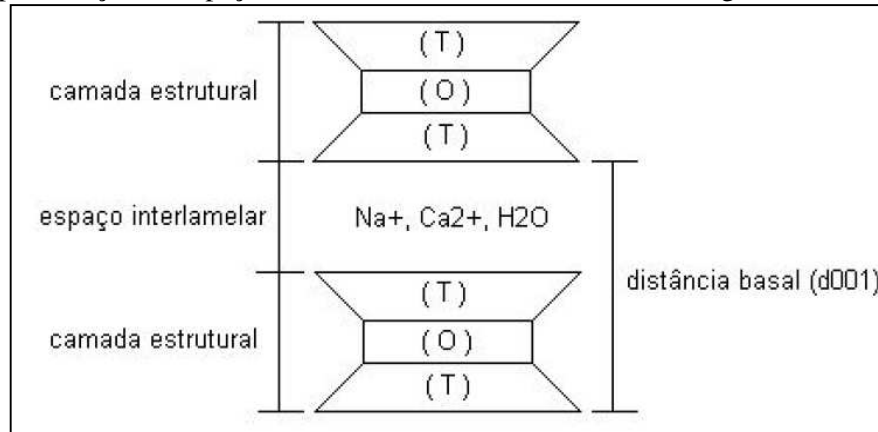
Nas argilas podem ocorrer substituições isomórficas moderadas, variando com o tipo de argilomineral esmectítico, por exemplo, o íon Al^{3+} no lugar de Si^{4+} nas folhas tetraédricas e Mg^{2+} por Al^{3+} nas folhas octaédricas. Por causa dessas substituições, as camadas 2:1 não são eletricamente neutras (possuem carga negativa). Essa carga negativa é equilibrada por cátions interlamelares hidratados, principalmente Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , H_3O^+ e Fe^{3+} , os chamados cátions trocáveis.

Argilominerais esmectíticos anidros quando colocados em água ou em ambientes úmidos, como as camadas 2:1 que estão ligadas fracamente, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta (14-15Å). Se estiverem desidratados, sua distância interplanar basal é de até 10Å.

O grupo das esmectíticas é um grupo de minerais dioctaédricos ou trioctaédricos (por cela unitária existem 6 posições octaédricas passíveis de serem ocupadas, quando todas são

ocupadas temos os argilominerais octaédricos, quando 2/3 das posições são ocupadas os dioctaédricos), todos possuindo a capacidade de expandir a sua estrutura (camadas tipo 2:1), aumentando o espaço interplanar e conseqüentemente a distância basal (d_{001}) (Figura 4). A expansão ocorre quando a água ou algum composto orgânico como etilenoglicol penetram no espaço interlamelar (PEREIRA, 2008).

Figura 4 - Representação do espaço interlamelar e da distância basal das argilas esmectíticas.



Fonte: ABREU (1997).

Em contato com a água, há expansão nas esmectitas, devido à sua carga da camada relativamente baixa. Talvez a causa principal seja que não exista uma grande atração, o suficiente, dos cátions interlamelares para manter as camadas juntas. Na presença de água, o comportamento da expansão é uma função tanto do tamanho quanto da carga dos cátions interlamelares presentes (MOORE; REYNOLDS JR., 1989).

2.2 CORANTES

Vários corantes são usados nas indústrias têxteis, alimentícia, de fabricação de papel e na indústria cosmética (KHELIFI, 2009). Estes corantes, em especial os corantes têxteis, são considerados extremamente perigosos devido sua toxicidade e por apresentarem baixa taxa de degradabilidade. O esgoto da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição de efluentes (LOPEZ, 2006; VANDERVIVERA, 1998). Em adição ao efeito visual e ao efeito adverso dos corantes em termos de impacto de Demanda Química de Oxigênio (DQO), muitos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (ACEMIOGLU, 2004; PODGORNIK, 2001). Corantes em tecidos são projetados para serem resistentes, por exemplo, à luz ultravioleta, e por isso

constituem um grupo desafiante de compostos químicos quando se trata de processos degradativos (NILSSON, 2006).

A produção total de corantes no mundo é estimada em 800.000 ton./ano e pelo menos 10-15% destes entram no meio ambiente por meio dos efluentes (GANODERMAIER, 2005; REVANKAR, 2007). Efluentes contendo corantes têxteis são geralmente descartados em grande quantidade no mundo todo em corpos de águas naturais diariamente (MEEHAN, 2006). Corantes são identificados como os compostos mais problemáticos nos efluentes têxteis devido a sua alta solubilidade na água e baixa degradabilidade (BALAN, 2001; TOH, 2003). Uma vez no meio ambiente, os corantes podem mostrar sua toxicidade e efeitos genotóxicos nos organismos (YESILADA, 2003).

Na falta de alguma regulamentação governamental específica de disposição desses corantes, o problema se mostra como a principal dificuldade em relação às atividades têxteis e o meio ambiente (MORAES, 2000). O principal problema citado está a não biodegradabilidade destes efluentes, não só pelos corantes, mas também devido a outros componentes adicionados aos processos como surfactantes e aditivos. As composições das soluções coloridas contêm corantes reativos hidrolisados, substâncias, quantidades de álcalis e alta concentração de cloreto de sódio (BALAMURUGAN, 2011).

2.2.1 Fixação dos Corantes

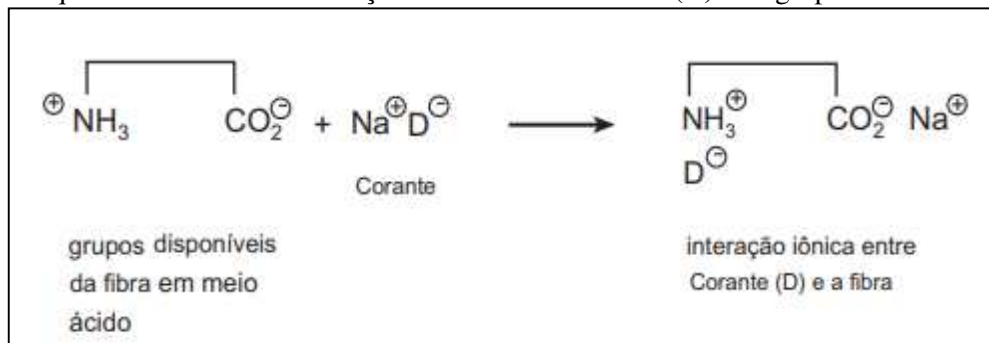
A maior parte dos corantes fabricados vai para a indústria têxtil, mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes (MINATTI, 2010). Em virtude desta demanda, nos últimos 100 anos, milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Entretanto, estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas. As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose (cadeias poliméricas lineares de glucose) e proteína (polímero complexo composto de diferentes aminoácidos) presentes na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose (xantato de celulose obtida da madeira), acetato de celulose (triacetato de celulose obtido da madeira), poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina), poliéster, (polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol) e acrílico (polimerização da

acrilonitrila). A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 (quatro) tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.

- Interações iônicas: são tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos, presentes na fibra, e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa (Figura 5).

Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

Figura 5 - Esquema ilustrativo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã.



Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

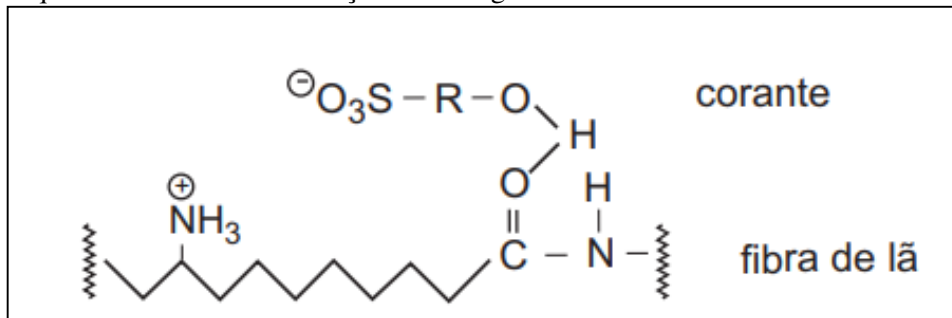
- Interações de Van der Waals: são tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra.

Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

- Interações de hidrogênio: são tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente, ligados no corante, e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra, conforme ilustrado na Figura 6.

Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Figura 6 - Esquema ilustrativo da interação de hidrogênio entre o corante e a fibra de lã.

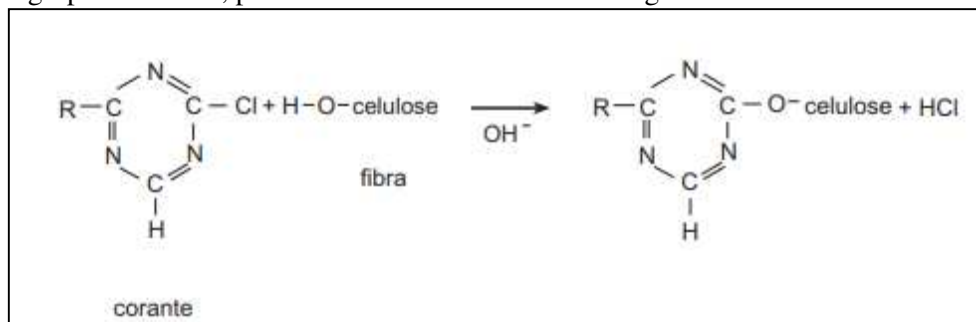


Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

- Interações covalentes: são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante, contendo grupos reativos (grupo eletrofílico), e resíduos nucleofílicos da fibra.

Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.

Figura 7 - Esquema ilustrativo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila, presentes na celulose da fibra de algodão.



Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

2.2.2 Classificação dos Corantes Têxteis

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (CERQUEIRA, 2006). Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são descritos a seguir:

a) Corantes Reativos

São corantes utilizados principalmente em fibras celulósicas, possuem um grupo eletrofílico (reativo) que são capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras da celulose e também com grupos amino das poliamidas. Existe uma grande variedade

de tipos de corantes reativos, entretanto, aqueles que possuem como grupos cromóforos às funções azo e antraquinona e como grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila são os principais representantes. Nesta classe de corantes, a interação com a fibra é feita por meio de uma ligação covalente em que o grupo nucleofílico do corante é substituído pelo grupo hidroxila da celulose (SOUZA, 2006). Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido, quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração se opera por meio de ligações de maior intensidade (CERQUEIRA, 2006).

b) Corantes Diretos

Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose) por meio de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo) ou pré-transformados em complexos metálicos (VASQUES, 2008). Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas, quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corante. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüentemente diminuição do conteúdo do corante nas águas de descarte (DEL MONEGO, 2007).

c) Corantes Azoicos

São compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água (CERQUEIRA, 2006). Em geral, os corantes azoicos possuem o grupo $-N=N-$ (grupo azo). A reação do aço nitroso (HONO) com uma anilina $Ar-NH_2$ origina o $Ar-N=N^+$ (íon diozônio), que rapidamente reage

com outras anilinas ou fenóis originando a formação de compostos azoicos (DEL MONEGO, 2007).

d) Corantes Ácidos

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado em solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, se liga à fibra por meio de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azos, antraquinona, triarilmetano, azinas, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornece uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (DEL MONEGO, 2007). Em geral, são corantes solúveis em água, com grande importância em fibras protéicas e poliamida sintética (SOUZA; ROSADO, 2011).

e) Corantes a Cuba

É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, regenera a forma original do corante sobre a fibra (GUARATINI e ZANONI, 2000).

f) Corantes de Enxofre

É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n-$), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados, principalmente, na tintura de fibras celulósicas, conferindo-lhes as cores pretas, verdes oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos (MONTEIRO, 2016).

g) Corantes Dispersivos

Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas por meio de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido, e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, *nylon*, *polyester* e poliacrilonitrila (GUARATINI; ZANONI, 2000).

h) Corantes Branqueadores

As fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido reduzida na indústria ou na lavanderia, pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440nm quando excitados por luz ultravioleta (MONTEIRO, 2016).

i) Corantes Pré- Metalizados

São úteis, principalmente, para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explorasse a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras proteicas. Os exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo: corante (1:1) ou

(1:2). A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito (GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.3 TRATAMENTO DOS EFLUENTES TÊXTEIS

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. É alarmante, se considerarmos que isso representa um lançamento de cerca de 1,20 ton. por dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes, 10-20%, durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Devido à sua própria natureza os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg.L⁻¹). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais. A resolução do CONAMA nº 357/05, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, não fixa valores máximos para o parâmetro de cor, mas estabelece que o lançamento não possa modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode haver alteração (CONAMA, 2005).

Entretanto, a níveis não detectáveis a olho nu (virtualmente ausentes), o problema pode ser mais sério, envolvendo acumulação, biodisponibilidade, colocando em risco o equilíbrio aquático, bem como a saúde e o bem-estar humano, com a deterioração da qualidade das águas (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Deste modo, métodos para remoção da cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos. De um modo geral, a efetividade da remoção da cor pode ser avaliada por um padrão de espectrofotometria permitido, definido na literatura, o qual pode ser usado para controlar a diluição do corante nas águas dos rios. Assim, por meio da comparação direta entre absorvância da amostra de um efluente e o padrão de qualidade requerido para coloração em rios, é possível avaliar o grau de contaminação previsto. Entretanto, a níveis não detectáveis em escala espectrofotométrica o problema é mais sério e envolve acumulação e biodisponibilidade.

Durante as últimas décadas, os custos para o tratamento de correntes de águas residuais tem tido um aumento constante devido às regulamentações mais rigorosas e às vantagens econômicas. As indústrias tendem a investir cada vez mais tempo e dinheiro no reuso, recuperação e reciclagem de efluentes têxteis. Estes fatos desencadearam o desenvolvimento de processos integrados que ajudam a minimizar sistematicamente, sobretudo, a taxa de fluxo de águas residuais de várias plantas que usam água em suas atividades (JÖDICKE, 2001).

Devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais, o desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos (CLARKE, 1978; HOLME, 1984; MOTSCHI, 1994). As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação (HITZ, 1978; COOPER, 1993).

Tratamentos fundamentados em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente. Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam uma eficiência significativamente maior, contudo em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante (KUNZ, 2002), além do elevado custo do adsorvente carvão ativado, que muitas vezes torna o tratamento inviável para as indústrias.

Com base nisto, vários estudos vem sendo realizados utilizando a técnica de adsorção com o objetivo de obter a maior percentagem de remoção de corante do efluente, utilizando para isto, adsorventes que apresentem baixo custo.

Monteiro (2016) utilizou em seu trabalho argilas nacionais, por serem adsorventes de baixo custo, para remover corantes de efluentes sintéticos utilizando o sistema de banho finito. Foram utilizadas três argilas diferentes, argila Branca, Bofe e Vermelha. E três tipos de corantes, BF-3R, azul BF-5G e o vermelho BF-4B. Ensaios de banho finito foram realizados, variando o valor do pH entre 1 e 7 para verificar a condição apropriada a remoção. Por fim, foi realizado um planejamento fatorial 22 com ponto central em triplicata analisando duas variáveis, massa dos adsorventes (0,5; 1,25 e 2,0g) e o tempo de contato (1, 2 e 3h).

O autor destaca, na referida pesquisa, que a partir das realizações das análises por meio das técnicas de caracterização foi possível observar que as argilas em estudo (Branca, Bofe e Vermelha) podem ser classificadas como argilas do tipo esmectitas, e que os resultados

para a avaliação de pH indicaram que o valor mais adequado para utilização das mesmas na remoção desses corantes é o pH igual 1. Os resultados, após os ensaios de remoção dos corantes em banho finito, constataram que a argila vermelha apresentou os melhores valores para a percentagem de remoção, em alguns casos, foi obtida uma remoção de 100%. Aos dados obtidos para as argilas foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo o melhor ajuste com o modelo de Langmuir.

Rocha (2016) caracterizou e avaliou a eficiência da remoção de dois corantes reativos utilizando argila Vermelha. O material foi caracterizado por difração de raio X (DRX); fluorescência de raio X por energia dispersa (FRX – ED); análise da área superficial pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram realizados ensaios em sistemas de banho finito, em que se aplicou um planejamento experimental do tipo fatorial 2^2 com ponto central no intuito de determinar a melhor condição de remoção para cada corante. Para uma concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , a argila Vermelha apresentou o melhor desempenho de remoção para os dois corantes, em torno de 100% para o corante amarelo e 99,82% para o corante vermelho.

Araújo (2017) utilizou argila chocobofe, ativada termicamente, na remoção do corante vermelho reativo BF-4B. A argila foi ativada termicamente em forno mufla a 150°C durante 1 hora, em seguida foi feito um estudo utilizando o sistema de banho finito variando o pH das soluções entre 1 e 7. Ao final do estudo foi possível observar que as maiores remoções ocorreram para valores de pH ácidos, e que a argila chocobofe possui um alto potencial de remoção para corantes quando ativada termicamente.

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície que envolve duas fases (líquido/sólido ou gás/sólido), no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material inicialmente adsorvido na interface é chamado de adsorbato e o sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (BHATNAGAR; SILLANPA, 2010). Existem dois processos de adsorção que podem ser distinguidos de acordo com as forças envolvidas, a adsorção física e adsorção química.

Na adsorção física (fisissorção) as moléculas adsorvidas são retidas na superfície do adsorvente por forças fracas de Van der Waals, e a formação da multicamada é possível. Por ocorrerem interações de fraca intensidade, a fisissorção é um processo reversível. Na adsorção química (quimissorção) uma única camada de moléculas, átomos ou íons, é unida na

superfície do adsorvente, por ligações químicas. Esta ligação química gera a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. A quimissorção é um processo irreversível, já que altera a natureza química do adsorbato (RUTHVEN, 1984).

Silva (2015) destacou que a teoria sobre adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Quando as duas fases entram em contato, o composto ou íon que está diluído se difunde movendo-se da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do material sólido.

Diversos fatores influenciam no processo de adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer, e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsortibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (SILVA, 2015).

A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos, enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso. A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico em que um aumento da temperatura implica em uma diminuição da quantidade adsorvida. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores. De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984).

2.5 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um parâmetro global utilizado como indicador do conteúdo orgânico de águas residuárias e superficiais, e bastante utilizado no monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos. A DQO que também determina o nível de oxigênio existente no meio é o resultado da oxidação das matérias

orgânica e inorgânica, por meio de um oxidante químico extremamente forte. Esses parâmetros, em conjunto, podem ser muito úteis para indicar a biodegradabilidade de um efluente ou despejo industrial. Quanto mais próximos forem os valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) e DQO, maior é a biodegradabilidade do despejo (CETESB, 2009; VON SPERLING, 1996). Embora a resolução CONAMA 357/05 não faça referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em seus padrões de lançamento.

A indústria têxtil tem um enorme papel na geração de DQO no que diz respeito à produção e ao número de trabalhadores que ocupa, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo e todas se caracterizam por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva (SANIN, 1997).

Cerca de 100 m³ de água são consumidos em média para cada tonelada de tecido processado, gerando 100 kg de DQO (BERGNA *et al.*, 1999). Os efluentes gerados pelas unidades industriais normalmente são tratados por processos físico-químicos e biológicos convencionais (coagulação química e lodos ativados), os quais apresentam bons resultados na redução carbonácea, mas têm como inconveniente a alta produção de lodo e a necessidade de disponibilização de grandes áreas para implantação do processo de tratamento e de aterros sanitários industriais para disposição do lodo. Além disso, esses efluentes caracterizam-se por uma grande variação de cargas, em razão da própria variação do processo industrial que envolve a sequência de produção e acabamento têxtil, em cujo processo são utilizados corantes, tensoativos espessantes e produtos químicos diversos que tornam o efluente muito complexo, geralmente com altas concentrações de DBO e DQO, e com diferentes características de biodegradação.

A DQO de amostras de águas residuárias pode ser determinada pelos métodos titulométrico e colorimétrico. A principal vantagem do método titulométrico é a possibilidade de sua utilização em amostras de elevada turbidez e cor residuais após a digestão com dicromato. Suas desvantagens incluem o consumo e preparo de agente titulante e indicador, o uso de vidraria adicional (frascos erlemeyer e aparato de titulação) e a potencial relativização do ponto final da titulação, ou seja, cada analista pode ter uma percepção diferente do ponto de mudança de cor que determina o término da titulação com o sulfato ferroso amoniacal (FAS) (AQUINO, 2006).

Por sua vez, a grande restrição ao método colorimétrico reside no fato de ele só poder ser usado em amostras que não exibem turbidez ou cor (principalmente com absorção máxima

em torno de 600 nm) persistente após a digestão da amostra. Vale ressaltar que no procedimento colorimétrico é essencial que a cubeta ou tubo de vidro utilizado para leitura da absorção não estejam avariados, e que os recipientes utilizados na leitura das amostras sejam os mesmos usados para a construção da curva de calibração. Desta forma, é desaconselhável a utilização do próprio tubo de reação para a leitura da absorção em aparelhos do tipo DR2000, devendo-se, nesses casos, transferir as amostras digeridas do tubo de reação para um tubo de leitura isento de ranhuras e de uso exclusivo no espectrofotômetro.

A DQO mede, indiretamente, os equivalentes redutores (elementos com baixo número de oxidação, ou seja, reduzidos) presentes na amostra em questão. Dessa forma, causará DQO a amostra que contiver substâncias orgânicas e/ou inorgânicas passíveis de oxidação pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido. Em se tratando de esgotos tipicamente domésticos, a fração orgânica, em geral, supera a fração inorgânica reduzida, e a DQO pode ser utilizada, sem maiores problemas, para quantificar diretamente a matéria orgânica oxidável presente. Entretanto, alguns efluentes industriais podem conter significativas concentrações de substâncias inorgânicas reduzidas, que podem ser oxidadas pelo dicromato e causar DQO. Além do mais, uma expressiva contribuição das substâncias inorgânicas para a DQO pode resultar em uma baixa relação DBO/DQO e à errônea conclusão de que o tratamento biológico não é susceptível, a despeito da fração orgânica poder ser facilmente degradável. Como exemplo, o monitoramento de um sistema de tratamento que recebe contribuição significativa de substâncias inorgânicas oxidáveis, ou que resulta na produção de substâncias reduzidas (sulfetos durante o tratamento anaeróbico) pode subestimar a capacidade do sistema na remoção de matéria orgânica afluyente. Se a análise da eficiência de um sistema de tratamento na remoção de matéria orgânica for feita apenas com base na DQO, deve-se ter em mente que compostos inorgânicos reduzidos, tanto na forma dissolvida quanto particulada, podem contribuir significativamente para a DQO (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006).

Motivados por esta problemática nas indústrias, vários estudos têm sido desenvolvidos visando remover corantes de efluentes e também minimizar a demanda química de oxigênio (DQO).

Silva (2012) realizou a descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo. Os efluentes têxteis além dos corantes residuais contêm também auxiliares químicos, como sais, agentes dispersantes e molhantes. O efeito destes foi avaliado na remoção do corante azul reativo 21 e azul reativo 19 por TNP, em efluentes sintéticos. O autor observou uma diminuição da descoloração da eficiência. A ação da enzima

na remoção de cor da mistura corante foi equivalente aos corantes isoladamente. A demanda química por oxigênio (DQO) no efluente após o tratamento enzimático teve um aumento significativo em relação ao efluente não tratado. A peroxidase do nabo (PEN) mostrou-se eficiente na remoção da cor de importantes corantes industriais em fase aquosa. Entretanto, a porcentagem de descoloração e a taxa de degradação ocorreram com velocidades diferentes, de acordo com a estrutura do corante.

Araújo (2014) realizou um estudo da degradação de corantes por eletrocatalise para tratamento de efluentes têxteis, desenvolvendo Processos Oxidativos Avançados (POAs) para aplicação no tratamento de águas residuais e efluentes industriais, com o objetivo de estudar a degradação de corantes presentes em efluentes têxteis por eletrocatalise. A técnica utilizada trata-se da degradação do poluente, no caso os corantes utilizados na indústria química que permanecem no efluente industrial, por meio do emprego de uma célula com eletrodos anódicos e catódicos, aplicando-se uma diferença de potencial (ddp) no ânodo, formado por uma base de metal inerte e coberto por um filme de metal com ação catalítica. As análises químicas para monitoramento dos valores obtidos antes e depois do tratamento do efluente têxtil simulado foram de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT) e Testes de Fitotoxicidade. Verificou-se redução de DQO de 86% após 300 minutos e de COT de 92% após 90 minutos, mediante aplicação da técnica eletrocatalítica com irradiação UV. Visto que houve alta eficiência na remoção de COT e DQO, concluiu-se que a eletrocatalise foto-assistida pode ser utilizada como uma alternativa para a degradação de corantes têxteis.

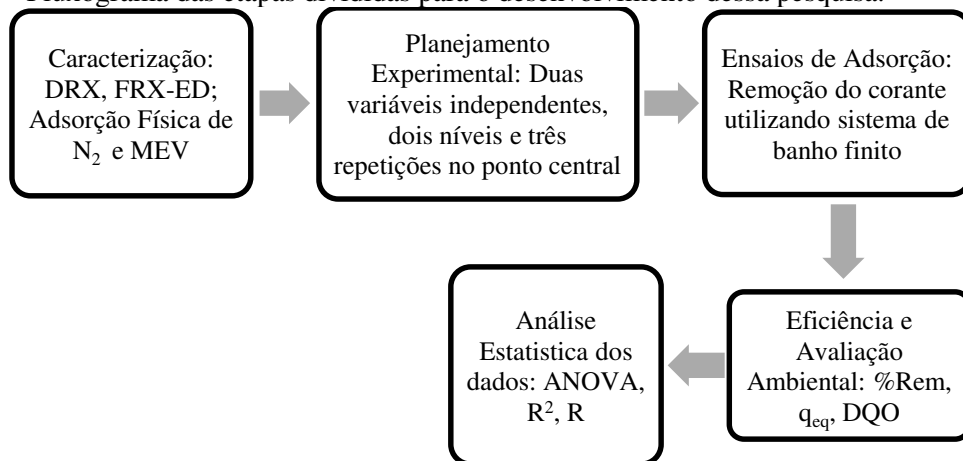
Santos (2017) realizou um estudo utilizando reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo oxidativo avançado (POA) do tipo Fenton para remoção de cor e DQO de água residuária sintética de indústria têxtil, contendo o corante Verde Malaquita. Foram avaliados os benefícios da utilização de um reator anaeróbio tipo UASB (reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo), seguido de processo oxidativo avançado (POA) do tipo Fenton na degradação de cor e DQO (Demanda Química de Oxigênio) de efluente sintético de indústria têxtil. Com os resultados, foram verificadas remoções de DQO em torno de 82,0% para o reator UASB e de 95,6% para o conjunto. A cor alcançou 96,1% de remoção no reator UASB e 100,0% ao final do processo.

3 METODOLOGIA

A presente pesquisa foi desenvolvida nas dependências do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) e do Laboratório de Gestão de Resíduos (LABGER) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Serão realizadas no decorrer da pesquisa cinco etapas distintas, sendo estas: 1) Caracterização do adsorvente; 2) Planejamento experimental; 3) Ensaio de adsorção; 4) Eficiência e avaliação ambiental; 5) Análise estatística dos dados.

Na Figura 8 está apresentado um fluxograma das etapas que foram realizadas neste trabalho.

Figura 8 - Fluxograma das etapas divididas para o desenvolvimento dessa pesquisa.



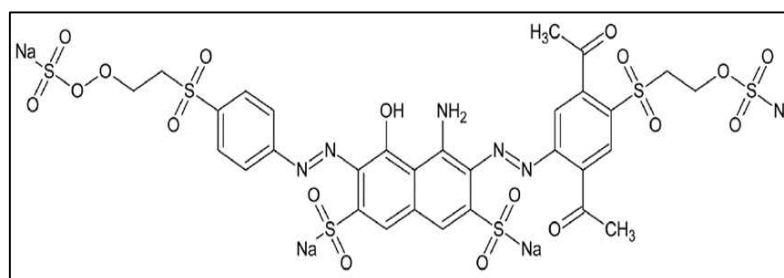
Fonte: Própria autoria (2018).

3.1 MATERIAIS

As vidrarias utilizadas foram: béquer, bureta, balão volumétrico, frasco erlenmeyer, frasco kitassato, pipeta graduada, proveta e vidro de relógio. Os equipamentos são: balança analítica (Marte Al 200 C), pHmetro, espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet, Shaker da Tecnal (TE-420) com controle de agitação. Também será usado papel de filtro (Faixa Preta), água deionizada e os seguintes reagentes: ácido clorídrico (Vetec), corante azul BF-5G (fornecido pela Texpal) e argila BSN-01.

O corante reativo utilizado neste trabalho foi o azul BF-5G, fornecido pela Texpal Química Ltda., sua estrutura química encontra-se ilustrada na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura química do corante reativo azul BF-5G.



Fonte: Monteiro (2017).

A Figura 9 representa a estrutura molecular do corante azul reativo BF – 5G. É possível observar no corante azul a presença de grupos cromóforos azo $-N=N-$, e apenas um grupo reativo, o vinilsulfona.

Existem várias formas de se distinguir os corantes uns dos outros, as mais importantes são o Color Index (CI) e o número de registro (CAS), sendo o último a identificação única para os compostos químicos, além do seu nome comercial.

A Tabela 1 indica algumas características dos corantes utilizados neste trabalho.

Tabela 1 - Características dos corantes

CARACTERÍSTICAS	CORANTE AZUL REATIVO BF-G
C.I.	Reactive Blue 203
Nº CAS	147826-71-9
Massa Molecular	1027,89 g.mol ⁻¹
Formula Molecular	C ₃₀ H ₂₅ N ₅ Na ₄ O ₁₈ S ₆

Fonte: “CAS 93050-80-7, (2015)” e “CAS 147826-71-9, (2015)” e “CAS 93050-79-4, (2015)”.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $CuK\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 em 2θ e tempo por passo de 1,0 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/min$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° , pertencente ao Laboratório de

Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.2 *Fluorescência de Raio-X Por Energia Dispersa (FRX-ED)*

As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX700 Shimadzu. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada em peneira 200 mesh com abertura 0,075 mm. As medidas serão realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.3 *Adsorção Física de Nitrogênio*

A área de superfície específica de um material sólido é a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do sólido, expressa geralmente em cm^2 ou m^2 por grama de sólido.

O método BET baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise.

O valor da área de superfície específica foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) que utiliza o princípio da adsorção de um gás na superfície do sólido. No presente estudo foi utilizado o gás nitrogênio. Foram obtidos os parâmetros de volume de poros e microporos, distribuição de tamanho de poros, tamanho máximo de poros e superfície específica, para valores progressivos de pressão relativa por adsorção de nitrogênio.

Considerando as isotermas de adsorção de BET, os volumes de microporos (V_{micro}) e mesoporos (V_{meso}) são obtidos através da leitura do volume adsorvido (V_{ads}) em $P/P_0 = 0,10$ e $0,95$ expressos pelas Equações 1 e 2:

$$V_{\text{micro}} = V_{\text{ads}}(P/P_0 = 0,10) \quad (1)$$

$$V_{\text{meso}} = V_{\text{ads}}(P/P_0 = 0,95) - V_{\text{ads}}(P/P_0 = 0,10) \quad (2)$$

Foi utilizado um aparelho ASAP-2020 da Micromeritics. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Fez-se necessário estabelecer um planejamento para iniciar a realização dos procedimentos experimentais.

Os ensaios de remoção de corantes foram feitos utilizando duas variáveis independentes, com dois níveis e três repetições no ponto central. Foram avaliadas as influências da massa utilizada do adsorvente (argila BSN-01) e o tempo de contato entre os materiais durante os ensaios, ou seja, 0,5; 1,25 e 2,0 g dos adsorventes e 1, 2 e 3 h de contato respectivamente. Foram considerados no arranjo estatístico os níveis inferior e superior de cada fator. Para o tempo os níveis foram (-1) para 1 hora e (+1) para 3 horas. Para o fator massa foram usados 0,5 g para o fator (-1) e 2,0 g para o fator (+1). O ponto central foi realizado em triplicata, conforme apresentado na Tabela 2.

Na Tabela 2 está apresentada a matriz do planejamento fatorial com adição do ponto central.

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial com ponto central.

ENSAIOS	FATOR TEMPO	FATOR MASSA	TEMPO (h)	MASSA (g)
1	-	-	1	0,50
2	+	-	1	2,00
3	-	+	3	0,50
4	+	+	3	2,00
5	0	0	2	1,25
6	0	0	2	1,25
7	0	0	2	1,25

Fonte: Própria autoria (2018).

Foram efetuados experimentos cinéticos, anteriormente, no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais que permitiram a escolha dos valores utilizados referentes ao tempo e a massa que conferem melhores resultados de remoção.

3.4 ANÁLISES E TESTES DE ADSORÇÃO

3.4.1 *Testes Preliminares para Escolha dos Materiais*

Os ensaios de banho finito realizados tiveram como objetivo observar o comportamento de dois adsorventes (argilas) em contato com três corantes diferentes, e a partir dos resultados ser possível escolher o ensaio que apresentou maior percentagem de remoção.

Os ensaios consistiram da preparação de uma solução com concentração 50 mg.L^{-1} para cada um dos três corantes, (vermelho, azul reativo BF-5G e amarelo).

Foram pesados 2 gramas de cada argila (BSN 01 e BSN 02) e colocados em contato com 200 mL de solução de corante por 3 horas, sob agitação, a temperatura ambiente de 25°C , em um *Shaker* TE-420 da TECNAL, a 200 rpm. Após isso as amostras foram filtradas objetivando a retirada da matéria sólida, e o filtrado levado à análise espectrofotométrica visível para avaliar a quantidade de corante removido por grama de argila.

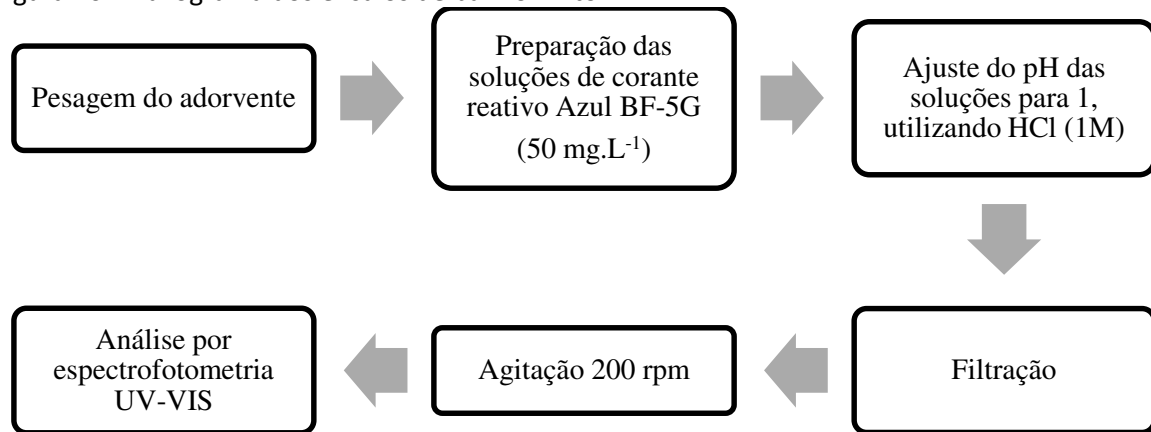
3.4.2 *Testes de Remoção de Corante*

Para os ensaios de banho finito, o adsorvente foi pesado de acordo com o planejamento experimental. Nos ensaios foram utilizados frascos erlenmeyer, previamente identificados, com pH da solução do corante reativo fixo em 1.

Foi preparada uma solução a 1000 mg.L^{-1} do corante reativo denominada solução-mãe, a partir dela foram realizadas diluições cujas absorbâncias foram analisadas em um espectrofotômetro para obtenção da curva de calibração. Em seguida, a solução-mãe foi diluída para a concentração determinada no planejamento experimental de valor igual a 50 mg.L^{-1} . As amostras, contendo o adsorvente e o adsorvato foram mantidas sob agitação, à temperatura de 25°C , em um *Shaker* TE-420 da TECNAL, a 200 rpm, durante o tempo estabelecido de acordo com o planejamento experimental.

Para os testes de remoção de corante foi seguida a metodologia descrita na Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma dos ensaios de banho finito.



Fonte: Própria autoria (2018).

Inicialmente foi realizada a pesagem do adsorvente. As soluções de 50 mg.L^{-1} foram preparadas partindo-se de uma solução-mãe com concentração de 1000 mg.L^{-1} , as soluções diluídas foram levadas para os frascos erlemeyer. O pH dessas soluções ajustado para 1, pois conforme testes realizados anteriormente e segundo a literatura, é nesse valor de pH que ocorrem as melhores remoções. Este comportamento ocorre devido os adsorventes possuírem grupos reativos na sua estrutura. De acordo com Gupta e Suhas (ANO), estes grupos podem ser protonados ou desprotonados dependendo do pH do meio, fato que pode causar mudanças na eficiência de adsorção. O pH da solução pode modificar a carga da superfície do adsorvente, o grau de ionização da molécula de adsorbato e o grau de dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009).

Após o ajuste do pH o adsorvente foi adicionado às soluções e então colocados para agitação de 200 rpm, durante o tempo estabelecido pelo planejamento experimental. Após a finalização do tempo, as amostras foram filtradas para separação do adsorvente e então analisadas por espectrofotometria UV-VIS.

3.5 EFICIÊNCIA, CAPACIDADE DE REMOÇÃO E AVALIAÇÃO AMBIENTAL

3.5.1 *Percentagem de Remoção e Capacidade de Remoção*

A concentração de corante presente na fase aquosa foi determinada pela análise da absorbância usando um espectrofotômetro de UV-visível. Inicialmente, uma curva de calibração de concentração de corante *versus* absorbância foi construída utilizando concentrações previamente definidas de corante. Estas concentrações variaram de 0 a 100

mg.L⁻¹ e o solvente utilizado para a extração foi a água, mostrando uma resposta (pico significativo) com um comprimento de onda de 620 nm para as amostras analisadas. Com base nisto, a absorbância foi medida neste comprimento de onda. Este procedimento de aplicação foi designado para normalizar a determinação dos teores de corante.

O percentagem total de corante removido (%Rem) e a capacidade de remoção de corante no equilíbrio (q_{eq}), em mg de corante/g de adsorvente) foram obtidos a partir das Equações 3 e 4, respectivamente.

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) * 100 \quad (3)$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (4)$$

Em que: C_0 é a concentração inicial de corante reativo na solução (solução corante reativo/água), em mg.L⁻¹; C_{eq} é a concentração final de corante na solução (solução corante reativo/água), em mg.L⁻¹; V é o volume de adsorbato, em mL; m é a massa de adsorvente, em g.

3.5.2 Avaliação Ambiental (DQO)

O ensaio de DQO foi realizado conforme os preceitos da APHA (1998).

Inicialmente foram preparadas algumas soluções para realizar a análise, o preparo das soluções está descritos a seguir:

- 1) Solução digestora foi preparada dissolvendo-se 10,216 g de dicromato de potássio (seco a 103°C durante 2 horas) e, 33,3 g de sulfato de mercúrio em aproximadamente 500 mL de água destilada. Adicionando a esta solução 167 mL de ácido sulfúrico concentrado, com cuidado e sob resfriamento. Transferindo para um balão volumétrico de 1000 mL e completado com água destilada;
- 2) Solução catalisadora foi preparada adicionando-se 10 g de sulfato de prata (Ag₂SO₄) na forma de cristais em 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). Foi deixado em repouso durante 1 a 2 dias para dissolver o sulfato de prata;
- 3) Solução padrão de sulfato ferroso amoniacal 0,025N, foi preparada dissolvendo-se 9,80 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado em aproximadamente 80 ml de água destilada e 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Transferindo para um balão volumétrico de 1 litro e

completando o volume com água destilada. Foi realizada uma mistura para deixar a solução homogênea

4) Solução indicadora de Ferroína

Também foram diluídas as soluções de concentração 50 (mg.L-1) do corante BF-5G na proporção de 1:20, para melhor avaliação da técnica.

Em seguida foram preparadas as amostras para análise de DQO, sendo feita em triplicata para todos os experimentos pré-definidos no planejamento experimental.

- I. Foram pipetados 1,5 ml da solução digestora num tubo de digestão em seguida foi adicionado 2,5 ml da amostra de corante BF-5G e 3,5 da solução catalisadora.
- II. A prova em branco é preparada da mesma maneira que as das amostras, mas com 2,5 ml de água destilada no lugar da amostra;
- III. Os tudo de ensaio são fechados e homogeneizados, e então, colocado para digerir durante 2 horas a 150 °C em um bloco digestor com controle de temperatura Dry-Block (Figura 11).

Figura 11 - Amostras em tratamento no bloco digestor



Fonte: Própria autoria (2018).

- IV. Após as amostras serem digeridas por duas horas, o conteúdo é transferido para um erlenmeyer, então é completado com água destilada até atingir um volume de 20 ml e em seguida adicionado uma gota de ferroína a amostra;
- V. É realizada a titulação com a solução de sulfato ferroso amoniacal (0,05 M), o volume de solução ferrosa gasto com as amostras será chamado de VPA;
- VI. A prova em branco digerida, também é completada para 20 mL com água destilada, o volume de solução ferrosa na titulação desse é chamado de VPB.
- VII. O fim da titulação é indicado pelo aparecimento da cor marrom avermelhado. Durante o processo poderão aparecer as seguintes cores, verde amarelado, verde musgo, verde azulado, azul claro, cinza e por fim marrom avermelhado;

Figura 12- Escala de cores durante a titulação.



Fonte: Própria autoria (2018).

A DQO foi obtida através da Equação 5, abaixo:

$$DQO \left(\text{mg} \frac{\text{O}_2}{\text{l}} \right) = \frac{(V_{PB} - V_{PA}) \times M \times 8000}{V} \quad (5)$$

Em que

VPA: volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova que contém a amostra, ml;

VPB: volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova em branco, ml.

V: volume da solução da amostra digerida (20ml)

M: Concentração molar do titulante (0,05M)

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Para verificar a validação do modelo matemático devem ser obtidas as respostas e verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos. Nesse estudo foi realizada a Análise de Variância (*Analisis of Variance* – ANOVA).

A regressão testa se os termos do modelo têm algum efeito na resposta, testa o linear, o quadrático e a interação. Os termos quadráticos são usados para avaliar se existe ou não curvatura (quadrática) na superfície de resposta. Se houver curvatura significa que a resposta não segue um plano, e sim uma curva.

Já o erro (residual) mede quanto da variação da resposta não é explicado pelo modelo. Essa variação não explicada é subdividida em duas partes: *lack-of-fit* (variação devido à inadequação do modelo) e puro erro.

A Tabela 3 apresenta a saída do *software Minitab* para a Análise de Variância ANOVA.

Tabela 3 - Análise de variância (ANOVA).

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L	SOMA QUADRÁTICA	QUADRADO MÉDIO	VALOR DE F	VALOR DE $p^{1 e 2}$
Regressão	p-1	SQreg	SQreg/ p-1		-
Resíduo	n-m	SQr	SQr/n-m		
Falta de Ajuste	m-p	SQfaj	SQfaj/m-p		-
Erro Puro	n-m	SQep	SQep/n-m		
Total	n-1	SQt	SQt/n-1		
	R^2	R^2_{max}	R		

LEGENDA: n: número (nº) de experimentos; p: nº de coeficientes; m: nº de experimentos distintos; G.L : Graus de Liberdade; SQ: Soma Quadrática; Valor p^1 : Significativamente diferente ($p \leq 0,05$); 2 Não significativo ($p > 0,05$); n: número de observação; R^2 : coeficiente de determinação; R^2_{max} : porcentagem máxima da variável explicável; R: Coeficiente de correlação entre as variáveis.

Fonte: MONTGOMERY; RUNGER (2003).

3.6.1 Coeficiente de Determinação (R^2)

O coeficiente de determinação é calculado usando a Equação 6. Ela representa a variação explicável pelo modelo, ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

$$R_{sq} = R^2 = \frac{SQ_{reg}}{SQ_{total}} \quad (6)$$

Em que:

SQ_{reg} : soma de quadrado da regressão.

SQ_{total} : somatório de todos os valores observados ao quadrado menos a correção.

3.6.2 Coeficiente de Correlação entre as Variáveis (R)

O coeficiente de correlação (R) é calculado usando a equação $R = \sqrt{R^2}$, que representa a correlação entre as variáveis. O valor de R varia entre -1 e 1. O valor -1 indica uma correlação linear negativa e o valor 1 indica uma correlação linear positiva. É um número usado para classificar a correlação da seguinte forma:

- $R: 1$ à Correlação Perfeita.
- $R: 0,75$ à Forte Correlação.
- $R: 0,5$ e $< 0,75$ à Média Correlação.
- $R < 0,5$ à Fraca Correlação.
- $R: 0$ à Inexistente Correlação.

3.6.3 Porcentagem Máxima de Variação Explicável

A porcentagem máxima de variação explicável é calculada usando a Equação 7. Ela representa o máximo de variação que o modelo explica. Este valor deve ser comparado com o valor explicado pelo modelo (R^2).

$$R_{max}^2 = \frac{SQ_{reg} - SQ_{erro\ puro}}{SQ_{total}} \times 100 \quad (7)$$

Em que:

$SQ_{\text{erro puro}}$: Diferença entre a soma do quadrado total menos a soma de quadrado do tratamento.

3.6.4 *Planejamento Fatorial Com Adição de Ponto Central*

Se os fatores massa e tempo forem significativos, além da interação, o modelo a ser adotado será o definido pela Equação 8, com três coeficientes ($\beta_0, \beta_1, \beta_2$) e um erro experimental.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_{ii} x_{ii} + \varepsilon \quad (8)$$

:

y : Variável resposta.

β_0 : Média geral do modelo.

β_i : Coeficiente do modelo.

ε : Erro experimental.

β_{ii} : Representa o efeito quadrático.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TESTES PRELIMINARES PARA ESCOLHA DOS MATERIAIS

Foram realizados testes preliminares com o objetivo de verificar os materiais (adsorvente e adsorbato) de maior interação e que apresentavam um melhor resultado.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados para adsorção entre o corante reativo Vermelho BF-4B e as argilas BSN-01 e BSN-02.

Tabela 4 - Resultados obtidos para a remoção de corante Vermelho BF-4B pelas argilas BSN-01 e BSN-02.

ENSAIOS	MASSA (g)	TEMPO (h)	C_i (mg.L⁻¹)	C_f (mg.L⁻¹)	% Rem	q_{eq} (mg.g⁻¹)
BSN-01	2,00	3	50	4,66	90,68	4,53
BSN-02	2,00	3	50	22,05	55,09	2,80

Fonte: Própria autoria (2018).

Após o ensaio de banho finito como teste preliminar entre as argilas (BSN-01/BSN-02) e o corante Vermelho BF-4B foi possível observar que a melhor porcentagem de remoção (%Rem) para este corante foi obtido utilizando a argila BSN-01. Os resultados encontrados para porcentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}) foram 90,68 e 4,53, respectivamente.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados para adsorção entre o corante reativo Amarelo BF-3R e as argilas BSN-01 e BSN-02.

Tabela 5 - Resultados obtidos para a remoção de corante Amarelo BF-3R pelas argilas BSN-01 e BSN-02.

ENSAIOS	MASSA (g)	TEMPO (h)	C_i (mg.L⁻¹)	C_f (mg.L⁻¹)	% Rem	q_{eq} (mg.g⁻¹)
BSN-01	2,00	3	50	5,80	88,40	4,42
BSN-02	2,00	3	50	15,69	68,62	3,43

Fonte: Própria autora (2018).

Após o ensaio de banho finito como teste preliminar entre as argilas (BSN-01/BSN-02) e o corante Amarelo BF-3R foi possível observar que a melhor porcentagem de remoção (%Rem) para este corante foi obtido utilizando a argila BSN-01. Os resultados encontrados

para porcentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}) foram 88,40 e 4,42, respectivamente.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados para adsorção entre o corante reativo Azul BF-5G e as argilas BSN-01 e BSN-02.

Tabela 6 - Resultados obtidos para a remoção de corante Azul BF-5G pelas argilas BSN-01 e BSN-02.

ENSAIOS	MASSA (g)	TEMPO (h)	Ci (mg.L ⁻¹)	Cf (mg.L ⁻¹)	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)
BSN-01	2,00	3	50	1,84	96,32	4,81
BSN-02	2,00	3	50	16,36	67,28	3,36

Fonte: Própria autoria (2018).

Após o ensaio de banho finito como teste preliminar entre as argilas (BSN-01/BSN-02) e o corante Azul BF-5G foi possível observar que a melhor porcentagem de remoção (%Rem) para este corante foi obtido utilizando a argila BSN-01. Os resultados encontrados para porcentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}) foram 96,32 e 4,81, respectivamente.

Na Figura 13 é possível observar as amostras das soluções de corante antes e após o banho finito.

Figura 13 - Soluções de corante: (a) antes dos ensaios de banho finito; (b) após os ensaios de banho finito.



(a)



(b)

Fonte: Própria autoria (2018).

Observando a Figura 13 é possível detectar uma alteração significativa na cor das amostras, tendo em vista que essa alteração é perceptível visualmente pode-se afirmar que houve uma considerável remoção de cor após realização do banho finito nas amostras.

Uma análise dos dados foi realizada e constatada que o par de adsorvente/adsorvato que obteve melhor resultado para percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}) foi a argila BSN-01 e o corante Azul BF-5G. Este resultado é proveniente das propriedades hidrofóbicas do adsorvente e/ou alta afinidade dos compostos orgânicos (corantes) pelo adsorvente (CHANG *et al.*, 1981).

De acordo com Santos (2015) valores acima de 90% para percentual de remoção são aceitos como eficientes. Desta forma, com o objetivo de obter melhores resultados de remoção de cor no efluente, o adsorvente utilizado nesse trabalho será a argila BSN-01 e o adsorvato o Azul BF-5G.

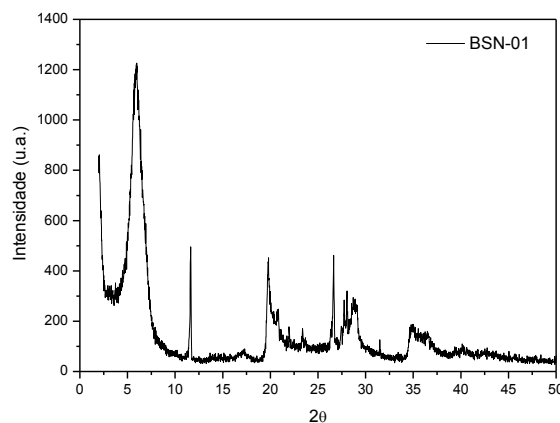
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O adsorvente foi caracterizado por meio de diferentes técnicas, sendo estas Difração de Raio X – DRX; Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva (FRX-ED) e Adsorção Física de Nitrogênio.

4.2.1 Difração de Raio X - DRX

Na Figura 14 está apresentado o difratograma de Raio X, da amostra da argila BSN-01 natural.

Figura 14 - Difratograma de Raio X da amostra argila BSN-01 natural.



Fonte: Própria autoria (2018).

Por meio da Figura 14 representada pelo difratograma da argila BSN-01 em sua forma natural é possível verificar que a mesma apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente $6,63^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de $14,88 \text{ \AA}$ (1,48 nm). Observam-se também outros picos que são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza (WANG *et al.*, 2004; XI *et al.*, 2010). É possível também verificar, que a argila natural evidencia a intensidade mais alta dos picos característicos da argila do tipo esmectíticos e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo 1,2 – 1,4 nm (MURRAY, 2006).

4.2.2 Fluorescência de Raio X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados das composições químicas da argila BSN-01 natural na forma de óxidos.

Tabela 7 - Composição química da argila BSN-01 natural.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	BSN-01 NATURAL (%)
SiO ₂	59,03
Al ₂ O ₃	28,41
MgO	3,17
Fe ₂ O ₃	6,59
CaO	1,16
Na ₂ O	1,64
Total	100

Fonte: Própria autoria (2018).

A amostra da argila BSN-01, na sua forma natural, apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e de óxido de alumínio (Al₂O₃) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 80%. Assim como, apresenta um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃). O magnésio, o cálcio e o sódio estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis. Óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas (MENEZES *et al.*, 2009; GRIM, 1968).

Pode-se verificar que: (1) O conteúdo de SiO₂ é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo; (2) O Al₂O₃ existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita; (3) O Fe₂O₃ presente nas amostras está possivelmente

relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita (SOUZA SANTOS, 1992).

4.2.3 Adsorção Física de Nitrogênio

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados das propriedades texturais da argila BSN-01 natural.

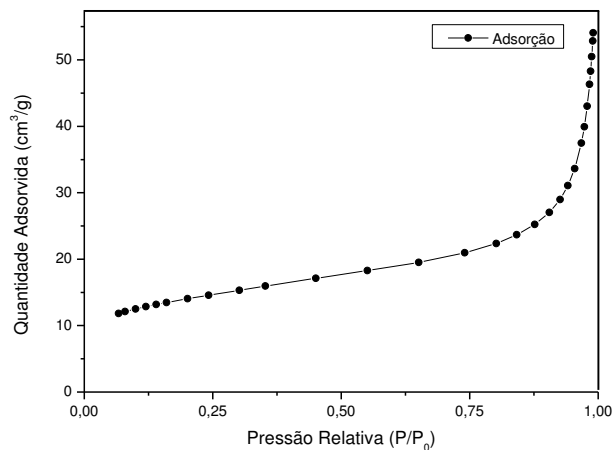
Tabela 8 - Propriedades texturais da argila BSN-01.

ARGILA	ÁREA BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	MICROPOROS VOLUME ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	MESOPOROS VOLUME ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
BSN-01	49	$0,69 \times 10^{-2}$	$6,81 \times 10^{-2}$

A argila BSN-01 natural apresentou uma área superficial específica de $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valor típico de argilas esmectíticas brasileiras (LIMA; BRITO; RODRIGUES, 2011). Esse valor assemelha-se ao valor obtido por Oliveira (2012) para a Argila BSN-04, que foi de $58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Na Figura 15 está representada a isoterma de adsorção de N_2 da argila BSN-01 natural, em que é possível observar uma forma clássica de isoterma de adsorção, classificada como tipo II, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoidal é frequentemente encontrado em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (RUHTVEN, 1984).

Figura 15 - Isotherma de N_2 adsorção da argila BSN-01 natural.



Fonte: Própria autoria (2018).

Na região de baixa pressão, de $P/P_0 = 0$ a $0,2$, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e na superfície de microporos, se tais poros (diâmetro $0-2$ nm) existem. Em altas pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), a adsorção da segunda e terceira camada ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos ($4-40$ nm). A condensação em macroporos (40 nm) ocorre a pressões relativas $> 0,95$ (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

4.3 AVALIAÇÃO DO pH NA REMOÇÃO

Os testes para avaliação do pH na remoção do corante Azul BF-5G foram feitos objetivando-se analisar o pH ótimo para a remoção. Em outras palavras, encontrar o pH do meio responsável pela maior percentagem de remoção (%Rem), tendo em vista que a modificação do pH do meio é uma variável influenciadora no processo de adsorção. Como descrito na metodologia, a massa foi fixada e foram utilizados $0,5$ gramas de argila BSN-01 e 50 ml da solução de corante com concentração de $50(\text{mg.L}^{-1})$. O pH foi ajustado entre o pH 1 e 7 e foi realizado o ensaio de banho finito. Após os ensaios de banho finito, foram obtidos os resultados que estão representados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados obtidos para remoção do corante BF-5G variando o pH

Ensaio	Variáveis		% Rem
	pH	massa(g)	
1	1	0,5	94,83
2	2	0,5	93,24
3	3	0,5	81,18
4	4	0,5	62,24
5	5	0,5	41,16
6	6	0,5	32,96
7	7	0,5	20,41

Fonte: Própria autoria (2018).

A partir da Tabela 9 foi possível analisar que após o processo de banho finito, o ensaio que obteve um maior percentual de remoção (%Rem) foi o ensaio 1, obtendo até $94,83\%$ de remoção de corante no efluente sintético. No ensaio 1, foi utilizado o pH do meio ácido com o valor igual a 1 .

O pH da solução tem um importante papel no processo de adsorção, uma vez que ele é capaz de alterar diretamente a carga superficial do adsorvente, e conseqüentemente a intensidade das interações eletrostáticas entre as moléculas do corante e do adsorvente (ÓRFÃO et al., 2006).

O pH é um dos fatores mais importante de influência no processo de adsorção, pois além de afetar a carga superficial do adsorvente pode afetar ao mesmo tempo o grau de ionização dos grupos funcionais do adsorbato, bem como o mecanismo de adsorção (Elmoubarki, 2015).

Na maioria das vezes uma solução com o pH baixo favorecerá a remoção de corantes aniônicos. Isto ocorre devido ao aumento da carga positiva na superfície do adsorvente, ou seja, haverá atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico. De maneira análoga, o mesmo ocorre com altos valores de pH e corantes catiônicos (APPEL et al., 2003).

Araújo (2017) avaliou o emprego da argila chocobofoe ativada termicamente na remoção do corante vermelho reativo bf-4b. Araújo observou que as maiores remoções ocorrem em pH ácidos para o par adsorvente/adsorbato utilizado que encontram-se nos mesmos padrões de remoção testados nesse trabalho, confirmando um alinhamento com a literatura.

Na Figura 16 abaixo é possível identificar visualmente uma alteração na cor das amostras após o processo de adsorção utilizando o método de banho finito variando o pH do meio.

Figura 16 - Amostras da solução de corante Azul BF-5G após o ensaio de banho finito variando o pH



Fonte: Própria autoria (2018).

É possível observar que visualmente ocorre uma maior remoção para as soluções com meio ácido. Ou seja, valores baixos de pH. A medida que ocorre o aumento do pH, é possível observar que a cor da solução deixa de apresentar tons claros e passa a apresentar um tom de azul mais escuro, evidenciando uma maior concentração de corante.

Conclui-se então que para o presente estudo, o corante utilizado apresenta caráter aniônico tendo em vista que o processo de adsorção ocorre com mais eficiência no meio ácido.

4.4 TESTES DE REMOÇÃO DE CORANTE

Os testes de remoção de corante foram realizados seguindo um planejamento experimental do tipo fatorial 2², utilizando-se como adsorvente a argila BSN-01 e como adsorbato soluções de 50 mg.L⁻¹ do corante reativo Azul BF-5G (Tabela 10).

Tabela 10 - Resultados obtidos para a remoção de corante pela argila BSN-01.

ENSAIOS	MASSA (g)	TEMPO (h)	Ci (mg.L⁻¹)	% Rem	q_{eq} (mg.g⁻¹)
1	0,5	1	50	86,00	4,30
2	2	1	50	93,60	1,17
3	0,5	3	50	91,90	4,59
4	2	3	50	95,60	1,20
5	1,25	2	50	93,50	1,87
6	1,25	2	50	94,90	1,89
7	1,25	2	50	95,00	1,90

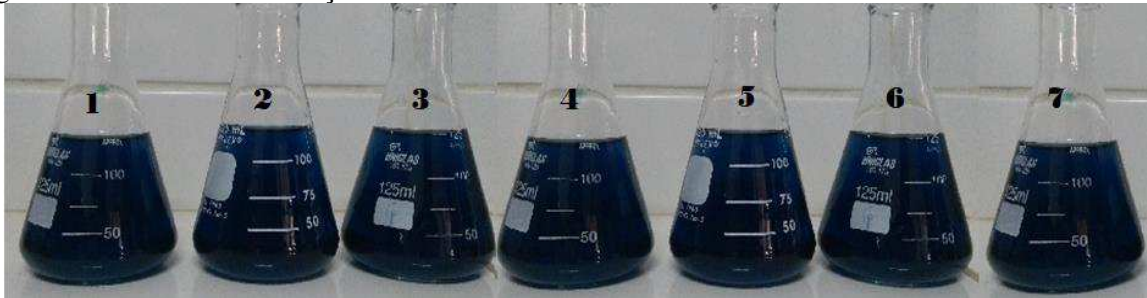
Fonte: Própria autoria (2018).

Após os ensaios de banho finito utilizando como adsorvente a argila BSN-01 e como adsorbato o corante Azul Reativo BF-5G foi possível analisar os dados obtidos através da Tabela 11 e constatar que o ensaio (4), onde foi utilizado maior massa (2,0g) e o maior tempo (3h), obteve melhor resultado. Apresentando eficiência em remover até 95,60% do corante e atingindo uma capacidade de remoção nesse mesmo ensaio de 1,20 mg de corante/g de argila. Observando o ensaio (2), onde foi utilizado menor massa (0,5g) e menor tempo (1h), temos uma percentagem de remoção de 86,00% e uma capacidade de remoção de 4,30 mg de corante/g de argila sendo este o ensaio que apresenta menor percentagem de remoção.

Monteiro 2016, avaliou a eficiência da argila Vermelha na remoção de três corantes distintos. O amarelo BF-3R, Azul BF-5G e Vermelho BF-4B, e constatou que os ensaios contendo a maior quantidade de massa apresentaram maior percentagem de remoção indicando que essa variável interfere significativamente no processo de remoção. Além disso, em relação à capacidade de remoção, verificou-se que os maiores valores encontraram-se nos ensaios que apresentaram a menor percentagem de remoção, levando a conclusão que a percentagem de remoção não depende da capacidade de remoção dos adsorventes e sim das variáveis analisadas.

Nas Figuras 17 e 18 abaixo, estão dispostas amostras das soluções de corante antes do banho finito e após o banho finito seguindo o planejamento experimental.

Figura 17 - Amostras das soluções de corante antes do banho finito.



Fonte: Própria autoria (2018).

Figura 18 - Amostras das soluções de corante após o banho finito.



Fonte: Própria autoria (2018).

Verificando a Figura 17 e a Figura 18, é possível identificar visivelmente uma alteração na cor das amostras, antes e após a realização do banho finito. Na Figura 17 ainda é possível identificar também que as amostras 1 e 3 apresentaram uma menor remoção do corante (visualmente), apresentando uma cor mais intensa do que as demais amostras, estando assim em concordância com os resultados da Tabela 10.

As amostras 2, 4, 5, 6 por apresentarem segundo a Tabela 10 uma porcentagem de remoção (%Rem) superior a 93% mostraram-se visivelmente mais claras, assemelhando-se a um amostra incolor. Fato que evidencia um excelente resultado no processo de remoção de corantes dos efluentes sintéticos.

Diante do exposto, foi possível constatar que após a realização do banho finito para remoção de corante, seguindo o planejamento experimental, os resultados que obtiveram melhores resultados foram os que utilizaram uma maior massa para realização do experimento. Porém, todos os outros ensaios também mostraram uma boa eficiência na remoção da cor do corante.

Com a realização da análise estatística será possível a verificação dos os efeitos no modelo e a significância dos fatores utilizados.

4.5 AVALIAÇÃO AMBIENTAL (DQO)

Os testes Demanda Química de Oxigênio foram realizados com o objetivo de quantificar a matéria orgânica presente nas soluções. A matéria orgânica presente nos efluentes é a causadora do principal problema de poluição das águas. Podendo conter óleos, graxas, surfactantes e outros, em menores quantidades (Dulekgurgen, 2006).

Após as análises de DQO, foram obtidos os resultados dos volumes titulados para cada ensaio do planejamento experimental e além disso, para a solução concentrada de 50 ppm. Esses resultados estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados coletados da titulação da técnica de DQO

Amostras	VpB	VpA 0,5g/1hr	VpA 2,0g/1hr	VpA 1,25g/2hrs	VpA 1,25g/2hrs	VpA 1,25g/2hrs	VpA 0,5g/3hrs	VpA 2,0g/3hrs	VpA Solução 50 ppm
I	9,3	8,5	8,7	9,1	9,2	9,0	9,0	8,8	8,0
II	10,4	8,7	8,9	8,9	8,7	8,8	8,3	9,3	7,7
III	9,8	8,6	9,5	8,8	9,0	9,0	8,8	9,3	8,9

Fonte: Própria autoria (2018).

Foi calculada uma média para as três amostras e utilizando a Equação 5 foi possível calcular a DQO para cada ensaio. Estes valores estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados para o valor de DQO

Ensaio	Fator	Fator	Tempo	Massa	Y
	Tempo	Massa	(hr)	(g)	DQO
1	-	-	1	0,5	493,3
2	+	-	1	2	320,0
3	-	+	3	0,5	453,3
4	+	+	3	2	280,0
5	0	0	2	1,25	360,0
6	0	0	2	1,25	346,6
7	0	0	2	1,25	360,0

Fonte: Própria autoria (2018).

Sendo a unidade de Demanda Química de Oxigênio (DQO) = mg(O₂)/L

Além disso, foi possível também calcular a DQO da solução concentrada de 50 ppm com o objetivo de comparar os resultados e concluir se o tratamento é eficiente na diminuição da Demanda Química de Oxigênio. O resultado para a DQO da solução concentrada encontra-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultado DQO para solução de 50 ppm

DQO	
Solução 50 ppm	653,3 mg(O ₂)/L

Fonte: Própria autoria (2018).

Analisando os valores de Demanda Química de Oxigênio para os ensaios após a realização do processo de adsorção na Tabela 12 e comparando com o valor obtido para a solução concentrada (50ppm) antes do tratamento na Tabela 13, é possível obter uma redução na DQO de até 57,1%, comprovando que o tratamento utilizando argila BSN-01 para remoção de corante BF-5G também é eficiente na diminuição da Demanda Química de Oxigênio. Apesar do efluente sintético de concentração 50 ppm não apresentar perigo para o meio ambiente segundo as normas do CONAMA, considera-se que na indústria têxtil os efluentes reais dejetados para o meio ambiente apresentarão concentrações bem mais elevadas do que o

efluente tratado neste trabalho, caso o mesmo seja despejado em alguma fonte hídrica, cada litro iria consumir o oxigênio dissolvido na fonte de água, diminuindo a concentração presente na qual é essencial para a vitalidade de todos seres vivos presentes, como peixes, algas e microrganismos.

É possível analisar também que o ensaio 4 onde foi utilizada a maior massa (2,0g) e o maior tempo (3hrs) no processo de adsorção apresentou menor valor para DQO (280 mg(O₂)/L). Por outro lado, o ensaio 1 onde utilizou-se a menor massa (0,5g) e o menor tempo (1hr) no processo de adsorção, apresentou maior valor para DQO (493,3 mg(O₂)/L), sendo possível concluir que a massa é uma variável que influencia no processo, atuando na diminuição da DQO.

Neste contexto a utilização de argila BSN-01 no tratamento da diminuição da demanda química de oxigênio será eficiente, além de apresentar um baixo custo.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Para verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos, foi realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance – ANOVA).

A Tabela 14, mostra os resultados da influência das variáveis analisadas massa, tempo e a interação entre elas para a resposta percentual de remoção (%Rem) do corante reativo Azul BF-5G.

Tabela 14 - ANOVA do percentual de remoção (%Rem) para o corante reativo Azul BF-5G

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	63,748	97,84%	63,748	15,9369	22,66	0,043
Linear	2	47,525	72,94%	47,525	23,7625	33,79	0,029
t	1	31,922	49,00%	31,922	31,9225	45,39	0,021
m	1	15,603	23,95%	15,602	15,6025	22,18	0,042
Interações de 2 fatores	1	3,803	5,84%	3,803	3,8025	5,41	0,146
t*m	1	3,803	5,84%	3,803	3,8025	5,41	0,146
Curvatura	1	12,420	19,06%	12,420	12,4201	17,66	0,052
Erro	2	1,407	2,16%	1,407	0,7033		
Total	6	65,154	100,00%				

Fonte: Própria autoria (2018).

É possível observar através dos resultados da Tabela 14 que o comportamento das variáveis analisadas, massa de adsorvente utilizado e tempo de contato entre as substâncias

em relação à %Rem, apresentaram um comportamento semelhante, sendo estes fatores que influenciam na porcentagem de remoção do corante (valor de $p \leq 0,05$). Observa-se também que o tempo foi a variável que apresentou a maior influência na remoção do corante.

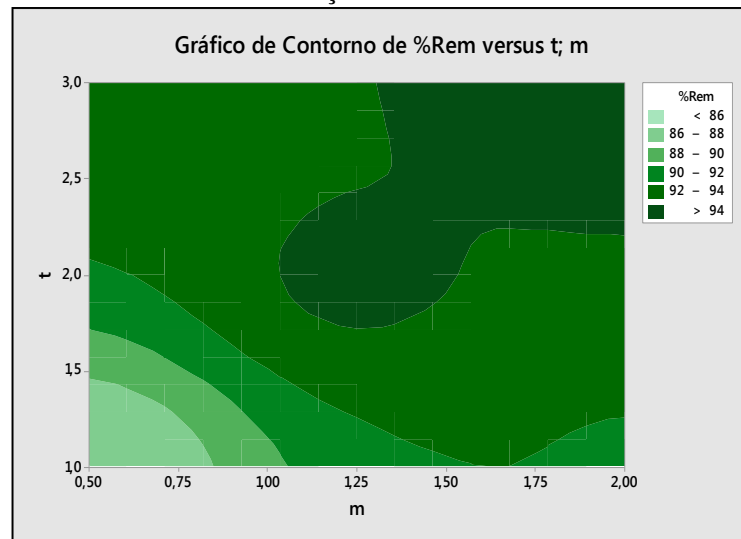
O modelo obtido para a porcentagem de remoção de corante reativo Azul BF-5G (% Rem), encontra-se descrito na Equação 9.

$$\text{Rem\%} = 79,58 + 4,450 t + 5,23 m - 1,300 t \times m + 2,692 Pt Ct \quad (9)$$

Com relação ao modelo, segundo a Tabela 14, o que mais se ajustou foi o modelo linear (valor de $p > 0,05$), conseguindo explicar 97,84% dos dados.

A Figura 19 apresenta o gráfico de contorno de percentual de remoção versus tempo e massa.

Figura 19 - Gráfico de Contorno - % de Remoção



Fonte: Própria autoria (2018).

A partir da Figura 19, foi possível observar que os melhores resultados estão localizados no lado superior direito, onde encontram-se porcentagens de remoção (%Rem) superiores a 94%.

A Tabela 15 mostra os resultados da influência das variáveis analisadas massa, tempo e a interação entre elas para a resposta capacidade de remoção do corante reativo Azul BF-5G.

Tabela 15 - ANOVA da capacidade de remoção (qeq) para o corante reativo Azul BF-5G

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	12,1475	100,00%	12,1475	3,0369	13015,15	0,000
Linear	2	10,6532	87,70%	10,6532	5,3266	22828,29	0,000
t	1	10,6276	87,48%	10,6276	10,6276	45546,86	0,000
m	1	0,0256	0,21%	0,0256	0,0256	109,71	0,009
Interações de 2 fatores	1	0,0169	0,14%	0,0169	0,0169	72,43	0,014
t*m	1	0,0169	0,14%	0,0169	0,0169	72,43	0,014
Curvatura	1	1,4774	12,16%	1,4774	1,4774	6331,61	0,000
Erro	2	0,0005	0,00%	0,0005	0,0002		
Total	6	12,1479	100,00%				

Fonte: Própria autoria (2018).

É possível observar através dos resultados da Tabela 15 que o comportamento das variáveis analisadas, massa de adsorvente utilizado e tempo de contato entre as substâncias em relação à capacidade de remoção (qeq), apresentaram um comportamento semelhante, sendo estes fatores que influenciam capacidade de remoção do corante (valor de $p \leq 0,05$). Observa-se também que o tempo foi a variável que apresentou a maior influência na remoção do corante.

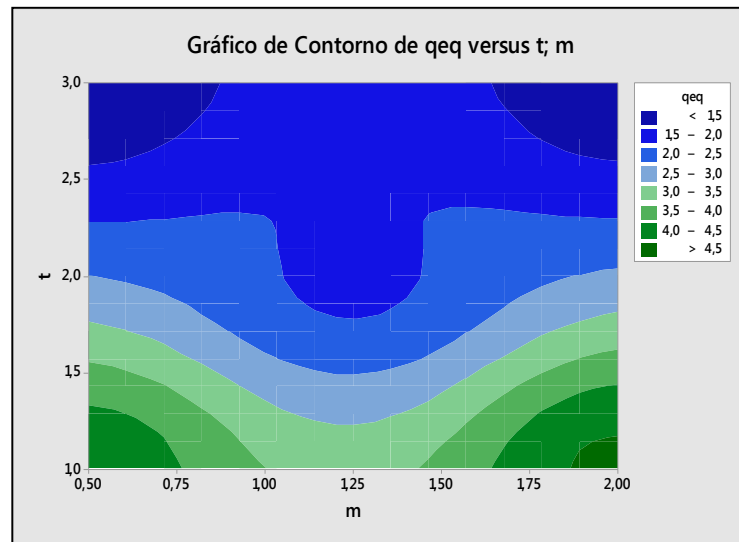
O modelo obtido para a capacidade de remoção de corante reativo Azul BF-5G (qeq), encontra-se descrito na Equação 10.

$$qeq = 5,7250 - 1,5217 t + 0,2800 m - 0,0867 t*m - 0,9283 Pt Ct \quad (10)$$

Com relação ao modelo, segundo a Tabela 15, o que mais se ajustou foi o modelo quadrático e será o adotado para otimizar os dados (valor de $p \leq 0,05$). O modelo obtido conseguindo explicar 100% dos dados.

A Figura 20 apresenta o gráfico de contorno de capacidade de remoção versus tempo e massa.

Figura 20 - Gráfico de Contorno - qeq



Fonte: Própria autoria (2018).

A partir da Figura 20, foi possível observar que os melhores resultados estão localizados no lado inferior direito, onde se encontram capacidades de remoção (qeq) superiores a 4,5.

A Tabela 16 mostra os resultados da influência das variáveis analisadas massa, tempo e a interação entre elas para a resposta Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Tabela 16 - ANOVA da Demanda Química de Oxigênio para o corante reativo Azul BF-5G

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	33303,6	99,65%	33303,6	8325,9	140,51	0,007
Linear	2	31644,3	94,68%	31644,3	15822,2	267,01	0,004
t	1	30044,3	89,89%	30044,3	30044,3	507,02	0,002
m	1	1600,0	4,79%	1600,0	1600,0	27,00	0,035
Interações de 2 fatores	1	0,0	0,00%	0,0	0,0	0,00	1,000
t*m	1	0,0	0,00%	0,0	0,0	0,00	1,000
Curvatura	1	1659,2	4,96%	1659,2	1659,2	28,00	0,034
Erro	2	118,5	0,35%	118,5	59,3		
Total	6	33422,1	100,00%				

Fonte: Própria autoria (2018).

É possível observar através dos resultados da Tabela 16 que o comportamento das variáveis analisadas, massa de adsorvente utilizado e tempo de contato entre as substâncias em relação à Demanda Química de Oxigênio (DQO) apresentaram um comportamento semelhante, sendo estes fatores que influenciam nas análises de DQO (valor de $p \leq 0,05$).

Observa-se também que o tempo foi a variável que apresentou a maior influência nas análises de DQO.

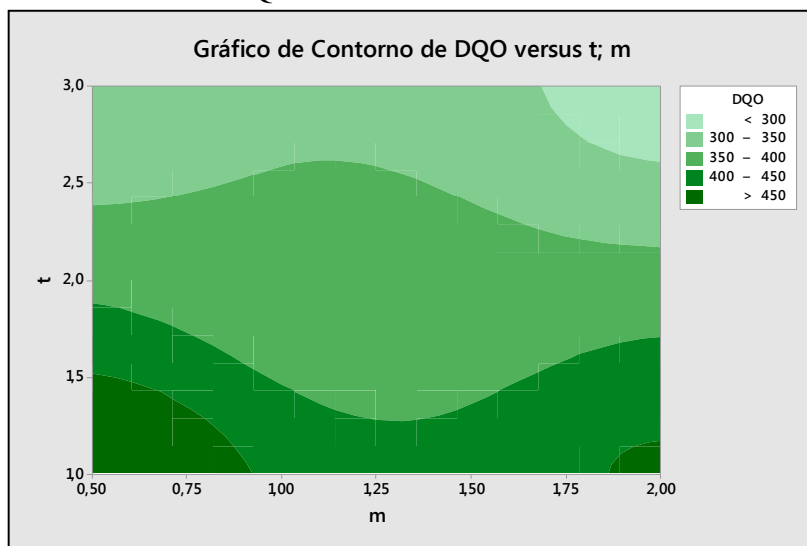
O modelo obtido para a Demanda Química de Oxigênio das soluções de corante reativo Azul BF-5G, encontra-se descrito na Equação 11.

$$\text{DQO} = 593,3 - 86,67 t - 26,7 m + 0,00 t*m - 31,11 Pt Ct \quad (11)$$

Com relação ao modelo, segundo a Tabela 15, o que mais se ajustou foi o modelo quadrático e será o adotado para otimizar os dados (valor de $p \leq 0,05$). O modelo obtido conseguindo explicar 99,65% dos dados.

A Figura 21 apresenta o gráfico de contorno de DQO versus tempo e massa.

Figura 21- Gráfico de Contorno -DQO



Fonte: Própria autoria (2018).

A partir da Figura 21, foi possível observar que os melhores resultados estão localizados no lado superior direito, onde se encontram DQO's inferiores a 300 mg/L^{-1} .

Diante do exposto, conclui-se que para todas as análises as variáveis utilizadas influenciam no processo de remoção do corante Azul BF-5G. Além disso, nota-se a influência das variáveis massa e tempo também nas análises de DQO.

5 CONCLUSÕES

Após a realização dos experimentos e o estudo e discussão dos resultados foi possível chegar as seguintes conclusões para este trabalho:

- Foi comprovado por meio das técnicas de caracterização do adsorvente Difração de Raios X, Fluorescência de Raio X por Energia Dispersiva e Adsorção Física de Nitrogênio, que a argila BSN-01 faz parte do grupo das esmectitas. Essas exibem extensas substituições isomórficas, tanto nas folhas tetraédricas quanto nas folhas octaédricas, e por isso apresentam elevada capacidade de troca catiônica que as tornam excelentes materiais adsorventes em processos de adsorção. Também foi comprovado através das técnicas, que além de possuir a esmectita como argilomineral predominante, a argila BSN-01 ainda possui outras misturas dos minerais como caulinita e quartzo.
- Em relação aos resultados de remoção do corante reativo Azul BF-5G, utilizando a argila BSN-01 como adsorvente e seguindo o planejamento experimental com duas variáveis independentes, com dois níveis e três repetições no ponto central, os melhores resultados de remoção foram obtidos no ensaio 4, em que encontram-se as condições de maior massa (2,0 g) e maior tempo (3h), equivalentes a percentagem de remoção 95,60 % e capacidade de remoção atingindo 1,20 mg.g⁻¹.
- De uma forma geral é possível atribuir os bons resultados de remoção de corante nas soluções de efluentes sintéticos devido às propriedades hidrofóbicas do material adsorvente e da alta afinidade dos compostos orgânicos pelo adsorvente utilizado.
- Para a análise ambiental, onde foram realizados ensaios de DQO concluiu-se que é possível obter uma redução na DQO de até 57,1% comparando o efluente antes e após o tratamento da adsorção. Ainda é possível concluir que a diminuição está relacionada à quantidade de massa utilizada no processo.

- Diante do exposto, pode-se concluir que para o processo de remoção de corante reativo azul BF-5G, utilizando o método de adsorção, o adsorvente utilizado (argila BSN-01) é considerado eficiente por apresentar um bom percentual de remoção (%Rem), boa quantidade de remoção de corante no equilíbrio (q_{eq}), e ainda, por atuar na diminuição da Demanda Química de Oxigênio (DQO) possuindo baixo custo se comparado com outros adsorventes, além de abundância em território nacional.

REFERÊNCIAS

- ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. Perfil do setor, 2017. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 28 de nov. 2017.
- ACEMIOGLU, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *J. Colloid Interface Sci.*, 274, 371-379, 2004.
- AQUINO. S.; SILVA. S.; CHERNICHARO. C, Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado à análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 4, 295-304. Minas Gerais, 2006.
- ARAÚJO, K. S.; CUNHA, P. C. R.; URIAS, P. M.; FLORÊNCIO, T. M.; MALPASS, G. R. P. Estudo da degradação de corantes por eletrocatalise para tratamento de efluentes têxteis. V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Belo Horizonte, 2014.
- ARAÚJO, M. E. B.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Emprego da argila chocobofe ativada termicamente na remoção do corante vermelho reativo BF-4B. II Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências. Campina Grande, PB, 2017.
- APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, V. 113, n. 1/2, p. 77-93, 2003.
- BALAMURUGAN, B.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using *Halomonas sp.* *Bioresource Technology*, 102, Krishnankoil, 6365- 6369, 2011.
- BALAN, D. S. I.; MONTEIRO, R. T. R., Decolourization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. *J. Biotechnology*, 89, 141-145, 2001.
- BANDGAR, B. P.; UPPALLA, L. S.; SADAVARTE, V. S. Envirocat EPZG and natural clay as efficient catalysts for transesterification of β -keto esters. *Green Chem.*, 3, 39-41, 2001.
- BARRY CARTER, M. *GRANT NORTON - Technology & Engineering*, 766 p, New York, , 2013.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science. Elsevier*, 965 p., 2006.
- BERGNA, G.; BIANCHI, R.; MALPEI, F. GAC Adsorption of Ozonated Secondary Textile Effluents for Industrial Water Reuse. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 4-5, p. 435-442, 1999.
- BEZERRA N. S. S.; OLIVEIRA T. F.; LEITÃO N. M. C. S.; RODRIGUES M. G. F.; SILVA M. L. P. Estudo da remoção de corantes reativos de meios aquosos por adsorção em argila do Piauí. **Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção**, 2011.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*, 157 (2-3), 277-296, 2010.
- BUKALLAH, S. B.; RAUF, M. A.; ALALI S. S. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on sand. *Dyesand Pigments*, v. 74, p. 85-87, 2007.
- CARVALHO, T. E. M. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2010.

CERQUEIRA, A. A. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ, 2006.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo – Série de relatórios. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo/Secretaria do Meio Ambiente, 44p., 2009.

CHAVES, J. R.; ROLIM, H. O.; SILVA FILHO, H. A.; SANTOS, E. V. M. Remoção do corante azul de metileno (AM) utilizando como adsorvente a cinza da casca do arroz (CCA). In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. FIERGS. Porto Alegre, RS, 2011.

CLARKE, E. A.; ANLIKER, R. Organic Dyes and Pigments. O. Hutzinger (Ed.) in **Handbook of Environmental Chemistry**, v. 3A, Springer Berlin.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (Brasil). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, dá outras providências e revoga a Resolução nº 20/86. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Seção 1, p. 58-63. Brasília, DF, 18 mar. 2005.

COOPER, P. J. *Soc. Dyes and Colour*, 100, 98, 1993.

DEL MONEGO, M. L. C. Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais. Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campus Curitiba, Curitiba, PR, 105 p., 2007.

DULEKGURGEN, E; S. DOGRUEL, O. KARAHAN, D. ORHON, *Water Res.* 40 (2006) 273.

ELMOUBARKI, R.; F.Z. MAHJOUBI A, H. TOUNSADI A, J. MOUSTADRAF A, M. ABDENNOURI A, A. ZOUHRI B, A. EL ALBANI C, N. BARKA. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*. Volume 9. Elsevier. 2015.

EREN, E.; AFSIN, B.; *Dyes Pigm.*, 76, 220, 2008.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A. Princípios das Operações Unitárias. Guanabara Dois, 2ª ed. Rio de Janeiro, RJ, 670 p., 1982.

GANODERMAIERI, G.; CENNAMO, G.; SANNIA, G. Remazol brilliant blue R decolourisation by the fungus *pleurotusostreatus* and its oxidative enzymatic system. *Enzyme and Microbial Technology*, 36, 17-24, 2005.

GOIS, F.A.; SOUZA, G. A.; OLIVEIRA, M. J.; LIMA, R. S.; KOSLOWSKI, L. A. D. Análise da qualidade da água quanto ao despejo industrial têxtil no Rio dos Índios. **Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade**, 9(5): 15-27, 2016.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill Book, 2nd Ed. New York, EUA, 1968.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS; *J. Environ. Manage.* 90, 2313, 2009.

GURSES, A.; DOGAR, Ç.; YALÇIN, M.; AÇIKYLDIZ, M.; BAYRAK, R.; KARACA, S.; *J. Hazard. Mater.* 131, 217, 2006.

- HAJJAJI, M.; ALAMI, A.; BOUADILI, A. E. J. *Hazard. Mater.*, 135, 188, 2006.
- HITZ, H. R.; HUBER, W.; REED, R. H. J. *Soc. Dyes and Colour*, 94, 71, 1978.
- HOLME, J. *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. J. Griffiths Ed. **Blackwell Scient.** Publ. Oxford, 1984.
- JÖDICKE, G.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. Wastewater reuse: a new approach to screen for designs with minimal total costs. **Computers and Chemical Engineering**, v. 25, n. 2/3, p. 203-215. Oxford, 2001.
- KHELIFI, E.; AYED, L.; BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; HAMDI, M. Effect of nitrogen and carbon sources on indigo and congo red decolorization by *Aspergillus alliaceus* strain 121C. *Journal of Hazardous Materials*, 1056-1062, Tunis, 2009.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. *Quim. Nova*, v. 25, n. 1, 78-82, 2002.
- LIMA, W. S.; A; BRITO, A. L. F. de; RODRIGUES, M. G. F; MOTA, M. F.; SILVA, M.M. Characterization of national clays after acid treatment and thermal. In: **International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH**. Florianópolis, SC, 2011.
- LOPEZ, M. J.; GUISTADO, M. C.; VARGAS-GARCIA; ESTRELLA, F. S.; MORENO, J. Decolorization of industrial dyes by lignolytic microorganisms isolated from composting environment. *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 42-45, 2006.
- MACKENZIE, R. C. N. The classification and nomenclature of clay minerals. *Clays Min. Bull.*, v. 4, p. 52, 1959.
- MEEHAN, C.; BANAT, I. M.; MCMULLAN, G.; NIGAM, P.; AMYTH, F.; MARCHANT, R. Decolorization of remazol black B using a thermotolerant yeast, *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Environ Int.* 26, 75-79, 2006.
- MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física mineralógica. *Cerâmica*. 55: 163-169, 2009.
- MONTEIRO, G. S. Adsorção de corantes reativos em meio aquoso utilizando argilas nacionais. Tese de Doutorado. Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 186 p., 2016.
- MONTGOMERY, D. C; RUNGER, G. C. Estatística aplicada e probabilidade para Engenheiros. LTC Editora, 2ª Ed. São Paulo, SP, 463 p., 2003.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. JR. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford Univ. Press, New York, 1989.
- MORAES, S. G., FREIRE, R. S., DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**. 40. Campinas, SP, 369, 373, 2000.
- MOTSCHI, H. *Chemical Safety*. M. Richardson Ed.; V. C. H. Publ., 329, 1994.
- MURATA, K. J.; FORMOSO, M. L. L.; ROISENBERG, A. Distribution of zeolites in lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of Geology*, 95: 455- 467, 1987.
- MURRAY, H. H. *Applied Clay Mineralogy*. Elsevier 1ª Ed. Bloomington, 2007.

- NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; SCHMITT C. C. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, 13560-970. São Carlos, SP, 2000.
- NILSSON, I.; MOLLER, A.; MATIASSON, B.; RUBINDAMAYUGI, M. S. T.; WELANDER, U. Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, Dar es Salaam, 94-100, 2006.
- ÓRFÃO, J.J.M. et al. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons- Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, n. 2, p. 480-489, 2006
- OZACAR, M.; SOYKAN, C.; SENGIL, I. A. Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102: 786-797, 2006.
- PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Metalurgia e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 140 p., 2008.
- PODGORNIK, H.; POLJANSEK, I.; PERDIH, A. Transformation of indigo carmine by Phanerochaete chrysosporium lignolytic enzymes. *Enzyme and Microbial Technology*, 29, 166-172, 2001.
- REVANKAR, M. S.; LELE, S. S.; Synthetic dye decolorization by *Ganoderma sp.*, WR-1, *Bioresource Technology*, 98, 775-780, 2007.
- ROCHA, L. N.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Ensaio de adsorção de dois corantes reativos utilizando argila vermelha. XVI Encontro Brasileiro sobre o Ensino de Engenharia Química. Fortaleza, CE, 2016.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- SANIN, L. B. B. A indústria têxtil e o meio ambiente. *Química Têxtil*, p. 13-34, mar. De 1997.
- SANTOS, E. M. A.; NASCIMENTO, A. T. P.; PAULINO, T. R. S.; BARROSO, B. C. S.; AGUIAR, C. R. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 22, n. 2. Rio de Janeiro, RJ, 2017.
- SILVA, J. V. N. Remoção de metais passados (Cd, Pb, Zn) utilizando como adsorventes argilas nacionais: chocobofe e chocolate B. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2015.
- SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; TORRES, J. A.; AMORIM, M. T. S. P. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo. *Quim. Nova*, v. 35, n. 5, 889-894, 2012.
- SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blücher Ltda., 2ª ed., v. 1-3, São Paulo, SP, 1992.
- SOUZA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas, v. 1, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 2ª ed., 408 p., 1989.
- SOUZA SANTOS, P., Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 2. São Paulo, SP, 1975.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis. Londrina, PR, 2009.

SOUZA, C. R. L. Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico. Dissertação de Mestrado em Química Analítica. Setor de Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná, 100 p. Curitiba, PR, 2006.

TOH, Y. C.; YEN, J. J. L.; OBBARD, J. P.; TING, Y.P. Decolourization of azo dyes by white rot fungi (WRF) isolated in Singapore. *Enzyme Microbial Technology*, 33, 569-575, 2003.

VANDERVIVERA, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302, 1998.

VASQUES, A. R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 153 p., 2008.

VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 171, p. 941-947, 2009.

VIRAGHAVAN, T.; KAPOOR, A. Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. *Appl. Clay Sci.*, v. 9, p. 31-49, 1994.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 2ª ed., v. 1. 243 p. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, 1996.

YESILADA, O.; ASMA, D.; CING, S. Decolorization of textile dyes by fungal pellets. *Process Biochemistry*, 38, 933-938. Malatya, 2003.

ZHOU, R. J.; LI, L.J.; XIAO, W.; DONG, H. G. Simultaneous optimization of batch process schedules and water-allocation network. *Computers and Chemical Engineering*. v. 33, n. 6, p.1153-1168. Oxford, 2009.